



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Por

PATRESIO ALEXANDRO MIRANDA DO NASCIMENTO

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO LiSrPO_4 DOPADO
COM ÍONS LANTANÍDEOS TRIVALENTES NAS PROPRIEDADES
ÓPTICAS.

SÃO CRISTOVÃO-SE

2017

PATRESIO ALEXANDRO MIRANDA DO NASCIMENTO

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO LiSrPO_4 DOPADO COM ÍONS
LANTANÍDEOS TRIVALENTES NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada.

Orientador: Prof. Dr. MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS REZENDE

São Cristovão-SE

2017

PATRESIO ALEXANDRO MIRANDA DO NASCIMENTO

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE DO LiSrPO_4 DOPADO COM ÍONS
LANTANÍDEOS TRIVALENTES NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS.

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Núcleo de Pós Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe como
parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada.

Aprovada em: _____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS REZENDE - Orientador
UFS

Prof. Dr^a. IARA DE FATIMA GIMENEZ - Externa
UFS

Prof. Dr. MÁRCIO ANDRÉ RODRIGUES CAVALCANTI DE ALENCAR - Interno
UFS

São Cristovão-SE

2017

*Dedico este trabalho a meu avô paterno,
Cícero Gomes do Nascimento e minha
avó paterna, Francisca da Costa do Nas-
cimento.*

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a meu avô paterno, Cícero Gomes do Nascimento e minha avó paterna, Francisca da Costa do Nascimento, por terem me dado toda a educação e o carinho que um filho necessita, por ter me educado e me orientado em minha jornada de vida e trabalho.

A meu orientador Marcos Vinícios, primeiramente por aceitar me orientar e por todo apoio durante o tempo decorrido até o presente momento.

Agradeço em especial a minha Mãe, Maria Neurinete de Sousa Miranda, meus irmãos, Pablo Alexandre Miranda do Nascimento e Jaqueline Ervely Miranda do Nascimento, por todo amor e atenção mesmo estando longe.

Aos meus amigos, Thárcio Cerqueira, Ariosvaldo Junior e Iure Carvalho por todas as contribuições científicas e pelo apoio durante os momentos difíceis.

Aos amigos da graduação, Livia Costa, Lidiane Lima, Bruno Resende, Nilson da Silva, Adriel da Silva, Joaquim Pinto, pela amizade e apoio.

Aos amigos de Mestrado e Doutorado, Gilberto Barbosa, Sabrina Marques, Raiane Sodré, Osmar Machado, Jerfesson Marques, José Fernando, Bruno Mesquira, Marcia Moreira e Yullo Augusto.

Aos amigos conquistados durante o curso de mestrado, Victor Maia, Sheylla Nascimento, Edilsa Oliveira, Ana Maria e Michela.

A todos pertencentes ao grupo de Pesquisa de Nanomateriais funcionais (GNF).

A CAPES pelo apoio financeiro.

E a todos que fizeram parte desta minha jornada de vida e trabalho, mesmo não tendo citado o nome nestes agradecimentos.

“Se Deus é Todo Poderoso, ele não pode Ser Todo Bom. Se ELE é Todo Bom, NÃO pode ser Todo Poderoso.”

B vs S.

Lista de Figuras

2.1	Publicações por ano referente ao uso do LiSrPO_4 como matriz hospedeira. .	6
2.2	Representação da célula unitária do LiSrPO_4 proposto por Lin [36].	7
2.3	Níveis de energia dos lantanídeos Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} (a) e aumento de energia dos orbitais ocupados por eletros (b) [44,65].	13
2.4	Processos de transferência de energia em complexos matriz/íon.	17
3.1	Processo de síntese para obtenção das amostras.	23
3.2	Difratômetro Rigaku.	25
3.3	Difratômetro Rigaku.	26
4.1	Padrão de difração de raios X do composto LiSrPO_4 com glicose e variando a temperatura de calcinação.	28
4.2	Padrão de difração de raios X do composto LiSrPO_4 sem glicose e variando a temperatura de calcinação.	29
4.3	Tamanho médio do cristalito das amostras produzidas com e sem glicose. .	30
4.4	Padrão de DRX das amostras produzidas com glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.	31
4.5	Padrão de DRX das amostras produzidas sem glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.	31
4.6	Tamanho médio do cristalito das amostras calcinadas com a adição do agente dopante Eu^{3+}	33

4.7	Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Ce^{3+}	35
4.8	Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Eu^{3+}	35
4.9	Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Tb^{3+}	36
4.10	Razão entre o raio iônico do íon da matriz (I. M.) pelo íon dopante (I. D.).	36
4.11	Espectros de emissão das amostras sintetizadas com glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.	39
4.12	Espectros de emissão das amostras sintetizadas sem glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.	39
4.13	Intensidade de emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , sintetizadas com e sem glicose e calcinadas com diferentes temperaturas.	40
4.14	Espectros de excitação do composto $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$	42
4.15	Intensidade normalizada de excitação (i) e deslocamento do baricentro (ii) das amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$	43
4.16	Espectros de emissão do composto $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$	44
4.17	Coordenadas de cor para as amostras dopadas com Ce^{3+}	45
4.18	Espectros normalizado de emissão (Figura i), o tamanho médio do cristalito (Figura ii) e a diferença entre as intensidades (Figura iii) detectada nas duas bandas de emissão para as amostra $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$. (C. M, = Cristalito Médio, D. I. = Diferença de intensidade).	46
4.19	Mudança na posição do baricentro e na FWHM para as amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$.	47
4.20	Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio. T. C. = Transferência de Carga. A. D. E. = Alta Densidade de Estados.	48

4.21	Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio.	50
4.22	Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio.	50
4.23	Transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para diferentes excitações nos compostos $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$	53
4.24	Transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para diferentes excitações nos compostos $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$	54
4.25	Fator de simetria do Eu^{3+} para as amostras produzidas com variação na concentração de Lítio.	55
4.26	Gráfico de cor para as amostras excitada com $\lambda_{ex} = 260\text{nm}$ e dopadas com Eu^{3+}	56
4.27	Gráfico de cor para as amostras excitada com $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$ e dopadas com Eu^{3+}	56
4.28	Espectro de excitação monitorado em 380 nm das amostras dopadas com Tb^{3+}	58
4.29	Espectro de excitação monitorado em 545 nm das amostras dopadas com Tb^{3+}	58
4.30	Espectro de emissão monitorado com excitação em 219 nm das amostras dopadas com Tb^{3+}	60
4.31	Espectro de emissão monitorado com excitação em 263 nm das amostras dopadas com Tb^{3+}	60
4.32	Gráfico de cor para as amostras excitada com $\lambda_{ex} = 219\text{ nm}$ e dopadas com Tb^{3+}	63
4.33	Intensidade das transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ para as amostras dopadas com Tb^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 219\text{ nm}$	64

7.1	Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Ce^{3+}	91
7.2	Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Eu^{3+}	91
7.3	Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Tb^{3+}	92
7.4	Espectros normalizados de emissão do Eu^{3+}	93
7.5	de-convoluções da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	94
7.6	de-convoluções da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	94
7.7	de-convoluções da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	94
7.8	de-convoluções da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	95
7.9	de-convoluções da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	95
7.10	de-convoluções da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	95
7.11	Emissão normalizada do Eu^{3+} excitadas com $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$	96
7.12	Emissão normalizada do Eu^{3+} excitadas com $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$	96
7.13	Emissão do Tb^{3+} com $\lambda_{ex} = 263 \text{ nm}$	97
7.14	Emissão do Tb^{3+} com $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$	97

Lista de Tabelas

2.1	Valência, Número de coordenação e raio iônico dos elementos presentes no composto LiSrPO_4	8
2.2	Abundância de Terras Raras [44].	8
2.3	Informações eletrônicas dos íons Terras Raras [44,51]. N° C. = Número de Coordenação.	12
2.4	Transições, mecanismos, regiões e características das transições observadas no íon Eu^{3+} [44,58,109]. (D. E. = dipolo elétrico, D. M. = dipolo magnético)	15
2.5	Transições, mecanismos, regiões e características das transições observadas nos íons Tb^{3+} [44,109]. (D. E. = dipolo elétrico, D. M. = dipolo magnético)	16
3.1	Regentes utilizados na síntese da amostra pura. P. M. = peso molar, P. = pureza.	24
3.2	Regentes utilizados para dopagem. P. M. = peso molar, P. = pureza. . . .	24
3.3	Especificações das amostras produzidas com deficiência de Li^+	24
3.4	Especificações das amostras produzidas com excesso de Li^+	25
4.1	Tamanho médio do cristalito das amostras dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . (C. M. = Cristalito Médio)	37
4.2	Posição das transições em seu ponto de maior intensidade.	52
4.3	Posição das coordenadas de cor para amostras dopadas com Eu^{3+}	57
4.4	Posição das transições radioativas para amostras dopadas com Tb^{3+}	61

7.1	Nomenclatura usada para símbolos de termo	87
7.2	Diagrama para Ce^{3+}	88
7.3	Símbolos de estado para diferentes valores de L.	89
7.4	Diagrama para Tb^{3+}	89

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Resumo	xvi
Abstract	xviii
1 Introdução e Objetivos	1
1.1 Introdução	2
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivo geral	4
1.2.2 Objetivos específicos	4
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Fósforo de Lítio e Estrôncio (LiSrPO_4)	6
2.2 Íons Terras Raras	8
2.2.1 Cério	9
2.2.2 Európio	9

2.2.3	Térbio	10
2.3	Propriedades Eletrônicas dos Lantanídeos	10
2.3.1	Luminescência do Ce^{3+}	13
2.3.2	Luminescência do Eu^{3+}	14
2.3.3	Luminescência do Tb^{3+}	15
2.4	Processos de Transferência de Energia	16
2.5	Transferência de Carga	18
2.6	Técnica de Difração de Raios X	19
2.7	Fotoluminescência	20
2.8	Técnica Sol-gel	21
3	Metodologia	22
3.1	Produção do LiSrPO_4 puro e dopado	23
3.2	Caracterização das Amostras	25
3.2.1	Difração de Raios X - DRX	25
3.2.2	Espectroscopias de fotoluminescência	26
4	Resultados e Discussões	27
4.1	Caracterização Estrutural	28
4.1.1	Difração de Raios X do LiSrPO_4	28
4.1.2	Difração de Raios X do $\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4\cdot\text{Eu}_{0,01}$	31
4.1.3	Difração de Raios X do $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4\cdot\text{Ln}_{0,01}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ou Tb^{3+})	34
4.2	Caracterização Óptica	38
4.2.1	Fotoluminescência	38

4.2.2	Influência da Síntese na Fotoluminescência do Eu^{3+}	38
4.2.3	Fotoluminescência do Ce^{3+}	41
4.2.4	Fotoluminescência do Eu^{3+}	48
4.2.5	Fotoluminescência do Tb^{3+}	58
5	Conclusões e Perspectivas	65
5.1	Conclusões	66
5.2	Perspectivas	69
6	Referências	70
7	Anexos e Apêndices	86
7.1	Anexo	87
7.1.1	Anexo A	87
7.1.2	Anexo B	90
7.2	Apêndice	91
7.2.1	Apêndice I	91
7.2.2	Apêndice II	93
7.2.3	Apêndice III	94
7.2.4	Apêndice IV	96
7.2.5	Apêndice V	97

Resumo

Este trabalho relata a síntese, caracterização estrutural e óptica do LiSrPO_4 puro e dopado com íons terras raras como Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . As amostras foram sintetizadas via rota Sol-gel. Foi escolhida como agente quelante a glicose, porém, também foram produzidas amostras sem a utilização do agente quelante, com o objetivo de estudar a sua influência nas propriedades estruturais e ópticas. Diferentes temperaturas de sínteses foram utilizadas na produção das amostras. Foram produzidas amostras com variação estequiométrica de Li^+ (excesso e deficiência) e dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . A temperatura de 1000 °C por 2 horas foi encontrada como a melhor condição para a obtenção da fase cristalina do LiSrPO_4 puro e dopado. A caracterização estrutural das amostras foi realizada utilizando difratometria de raios X e a partir delas foi possível estimar o tamanho médio do cristalito das amostras. A utilização da glicose permite obter cristalitos da ordem de 18 nm, apresentando tamanhos menores quando comparado com a rota sem utilização da glicose utilizando a temperatura de calcinação de 1000 °C por 2 horas. Verificou-se que a mudança na temperatura de calcinação altera o tamanho médio do cristalito nas amostras puras e dopadas. As amostras produzidas com variação estequiométrica de Lítio dopada apresentam tamanho médio de cristalito superior às amostras puras, tendo um tamanho médio de 46 nm, 24 nm e 21 nm para as amostras dopadas com Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente. As amostras dopadas com Ce^{3+} apresentam bandas de excitação e emissão na região do UV e UV próximo, respectivamente. O aumento da concentração de Lítio reduz a intensidade de emissão das amostras dopadas com Ce^{3+} . As amostras dopadas com Eu^{3+} contém uma banda de transferência de carga (260 nm) com intensidade equivalente a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), sendo ambas as mais intensas do espectro de excitação. A intensidade da emissão destas amostras aumenta com o incremento da concentração de Li^+ , concordando com a variação do fator de simétrica, no qual é constatado que o íon Eu^{3+} encontra-se em um sítio de baixa simetria. A alta intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ propicia uma emissão na região do vermelho do espectro visível. As amostras dopadas com Tb^{3+} contém uma banda muito

intensa de excitação na região UV (219 nm). Esta alta intensidade de excitação resulta em espectros de emissão bastante intensos. O aumento da concentração de Li^+ reduz a intensidade de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} . Os dois picos com máximo de emissão referem-se as transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (380 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm), resultando em uma emissão na região do ciano do espectro visível.

Palavra chave - LiSrPO_4 , Sol-Gel, Lantanídeos Trivalentes, Fotoluminescência.

Abstract

This study reports the synthesis, structural and optics characterization of LiSrPO_4 pure and doped with Lanthanide ions as Ce^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} . The samples were synthesized via the Sol-gel route. Glucose was chosen as the chelating agent, however, samples were also produced without the use of the chelating agent, with the aim of studying its influence on the structural and optical properties. Different temperatures of syntheses were used in the production of the samples. Samples were produced with stoichiometric variation of Li^+ (excess and deficiency) and doped with Ce^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} . The temperature of 1000 °C for 2 hours was found as the best condition to obtain the crystalline phase of pure and doped LiSrPO_4 . The structural characterization of the samples was performed using X-ray diffractometry and from them it was possible to estimate the mean crystallite size of the samples. The use of glucose allows obtaining crystals of the order of 18 nm, presenting smaller sizes when compared to the route without using the glucose employing the calcination temperature of 1000 °C for 2 hours. It was found that the change in temperature of calcination changes the average size of the crystallite in samples pure and doped. Samples produced with stoichiometric variation of Lithium doped have a mean crystallite size higher than pure samples, presenting an average size of 46 nm, 24 nm and 21 nm for samples doped with Ce^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} , respectively. The samples doped with Ce^{3+} exhibit excitation and emission bands in the UV and near-UV region, respectively. The increase of the Lithium concentration reduces the emission intensity of the samples doped with Ce^{3+} . The samples doped with Eu^{3+} contains a band of transfer charge (260 nm) with an intensity equivalent to transition $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394 nm), both of which were the most intense of the spectrum of excitation. The intensity of the emission of these samples increases with the increase of Li^+ concentration, agreeing with the variation of the symmetric factor, in which it is verified that the Eu^{3+} ion is in a site of low symmetry. The high intensity of transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ provides an emission in the red of the visible spectrum. The samples doped with Tb^{3+} contain a very intense excitation band in the UV region (219 nm). This high excitation intensity

results in very intense emission spectra. The increase in the concentration of Li^+ reduces the emission intensity of the samples doped with Tb^{3+} . The two peaks with maximum emission refer to transitions $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (380 nm) and $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm), resulting in an emission in the cyan region of the visible spectrum.

Keywords: LiSrPO_4 , Sol-gel, Trivalent Lanthanides, Photoluminescence.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Atualmente, vários estudos vêm sendo realizado com o intuito de obter dispositivos emissores de luz (no inglês *Light Emitting Device*, LED) com alta eficiência (resistência, longos tempos de duração, baixo custo, fácil obtenção, dentre outros). A obtenção destes LEDs é alcançada quando os materiais produzidos apresentam propriedades luminescentes quando dopados. Dois dos pioneiros no estudo sobre LED foram realizados por *Nick Holonyak Jr.* e *S. F. Bevacqua* ao desenvolverem um luminóforo com emissão característica na cor vermelha [1] .

Existem luminóforos orgânicos e inorgânicos, cada qual com as suas particularidades, desde desvantagens e eficiências [2–4]. Os fósforos baseados em compostos inorgânicos vêm ganhando destaque quando aplicados em dispositivos emissores de luz [5–7]. Um bom exemplo destes fósforos é o composto LiSrPO_4 . Este apresenta uma gama significativa de propriedades que favorecem a introdução de dopantes e consequentemente, bons resultados luminescentes quando dopados com íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) [8].

Os íons Ln^{3+} ocupam uma posição de destaque na pesquisa em matérias luminescentes, uma vez que os mesmos são encontrados em abundância na crosta terrestre e apresentam vantajosas propriedades físico/química para aplicação em LEDs, nas Ciências Biomédicas, Bio-Inorgânicas, nas Engenharias, dentre outras áreas [9, 10]. Devido a sua alta resposta luminescente, os íons Ln^{3+} de Európio e Térbio estão entre os mais utilizados atualmente na pesquisa em materiais luminescentes [11, 12]. Estes dois íons, incluindo o Cério, estão no centro dos estudos luminescentes apresentados neste trabalho.

Tomando como mecanismo de síntese a rota Sol-gel para obtenção dos compostos produzidos, uma vez que esta apresenta um alto grau de eficiência quando comparada as demais existentes no mercado, foi possível produzir amostras de LiSrPO_4 puro e posteriormente dopado a partir de um precursor quimicamente homogêneo, cujo agente polimerizador é a glicose [13].

Diante das observações apresentadas, a proposta fundamental desta dissertação é aperfeiçoar a produção do LiSrPO_4 com excelente grau de pureza e conhecer os mecanismos envolvidos na emissão luminescente com a mudança estequiométrica causada pelo excesso de Lítio e quando dopado com os íons Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Para tal, propõe-se investigar

as propriedades estruturais e ópticas das amostras puras e dopadas em função da variação da concentração de Lítio.

Por fim, serão apresentadas as conclusões pertinentes extraídas a partir das análises estruturais e ópticas das amostras estudadas, e conseqüentemente, será exposto as perspectivas para trabalhos futuros baseando-se nestas conclusões.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Estudar a influência das diferentes condições de síntese no preparo do LiSrPO_4 puro e dopado com diferentes íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) e as suas propriedades luminescentes quando excitados com radiação UV e UV-próximo.

1.2.2 Objetivos específicos

- Estudar a influência da temperatura e do agente polimerizador na obtenção da fase pura e dopada com íons Lantanídeos Trivalentes.
- Estudar a influência da temperatura e do agente polimerizador nas respostas luminescentes das amostras dopadas com Eu^{3+} .
- Avaliar as mudanças estruturais causadas pela variação da concentração de Lítio na produção dos compostos.
- Estudar a influência da mudança estequiométrica do Lítio nas respostas luminescentes das amostras dopadas com os Lantanídeos e excitadas com radiação UV e UV-próximo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão apresentadas as informações gerais e específicas envolvendo o LiSrPO_4 . Estas informações incluem saber o porquê do seu uso na utilização como matriz hospedeira para a inserção de íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) como dopantes e as suas principais características e propriedades luminescentes quando dopado com Cério, Európio ou Térbio.

2.1 Fósforo de Lítio e Estrôncio (LiSrPO_4)

A partir da década de 1990, muitos trabalhos foram direcionados ao estudo de fósforos baseados em fosfatos, ou seja, ânions trivalentes acomodando um átomo de fósforo e quatro átomos de oxigênio (PO_4^{3-}) [14]. Ortofosfatos com fórmula geral ABPO_4 (onde A é um cátion monovalente e B é um cátion bivalente) são bastantes utilizados como matrizes hospedeiras para aplicação em dispositivos luminescentes, uma vez que apresentam excelente estabilidade térmica, baixa solubilidade em água e alta afinidade eletrônica para íons terras raras [15–21]

Muitos compostos com a base ABPO_4 são utilizados como matéria-prima para produção de cromóforos, tais como, LiMgPO_4 [22], KMgPO_4 [23], LiBaPO_4 [24], KSrPO_4 [25] e NaCaPO_4 [26]. O presente trabalho tem como matriz hospedeira o LiSrPO_4 , devido o mesmo apresentar um alto grau de eficiência luminosa quando dopados com íons terras raras [27–30]. Trabalhos independentes realizados por Liu [31] e Hingwe [32] demonstram a aplicação do $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu}^{2+}$ como LEDs na região do ultravioleta próximo, enquanto que trabalhos realizados por Zhang [33] e Yanya [34] apresentam a possibilidade de uma luminescência ajustável¹ quando se utiliza o $\text{LiSrPO}_4:\text{Ce,Tb}$ e $\text{LiSrPO}_4:\text{Eu,Tb}$, respectivamente.

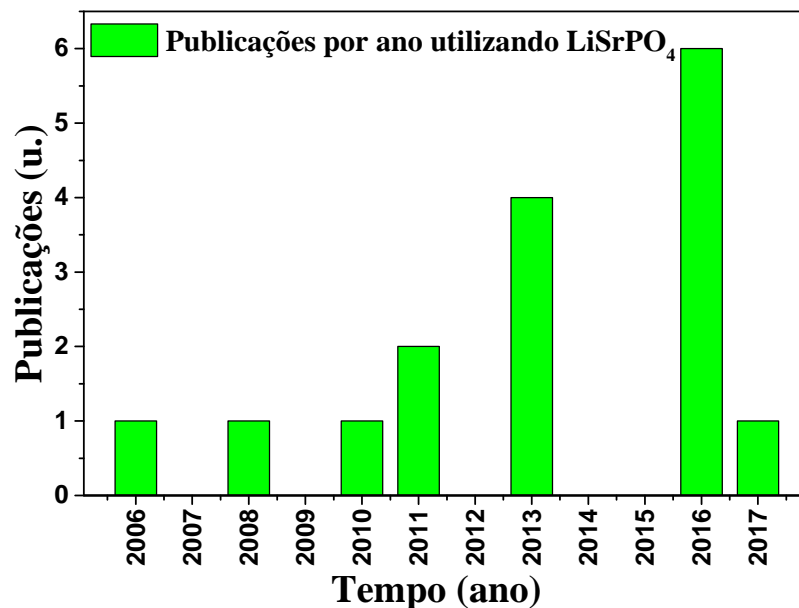


Figura 2.1: Publicações por ano referente ao uso do LiSrPO_4 como matriz hospedeira.

¹controle da emissão resultante a partir de diferentes concentrações de dopagem

A utilização do LiSrPO_4 no campo da saúde é fonte de estudos de muitos pesquisadores. Trabalhos realizados por Palan [35], por exemplo, analisam as propriedades desta matriz para aplicação em dosimetria de radiação. Através da Figura 2.1 é possível saber o número de publicações por ano quanto ao uso do LiSrPO_4 como matriz hospedeira através do banco de dados *Web of Science*².

Através da Figura 2.2 é possível observar um modelo da estrutura do LiSrPO_4 determinado através de métodos diretos [36]. Neste modelo proposto por Lin [36], o LiSrPO_4 possui estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_5$, com parâmetros de rede $a = b = 5,0040 \text{ \AA}$ e $c = 24,6320 \text{ \AA}$, ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ e volume de célula igual a $V = 534.15 \text{ \AA}^3$. No entanto, a estrutura cristalina e os parâmetros estruturais presentes no banco de dados JCPDS 14-0202 não possuem uma exatidão em sua determinação [21, 36, 37]. Trabalhos desenvolvidos por Mazza [38] tornaram possível a obtenção do composto LiSrPO_4 com outra estrutura cristalina, apresentando uma estrutura monoclinica com parâmetros de rede $a = 16,2062 \text{ \AA}$, $b = 11,854 \text{ \AA}$ e $c = 13,2418 \text{ \AA}$. Diante de vários padrões estruturais presente na literatura, o padrão JCPDS 14-0202 apresenta maior concordância com os trabalhos publicados atualmente [39, 40].

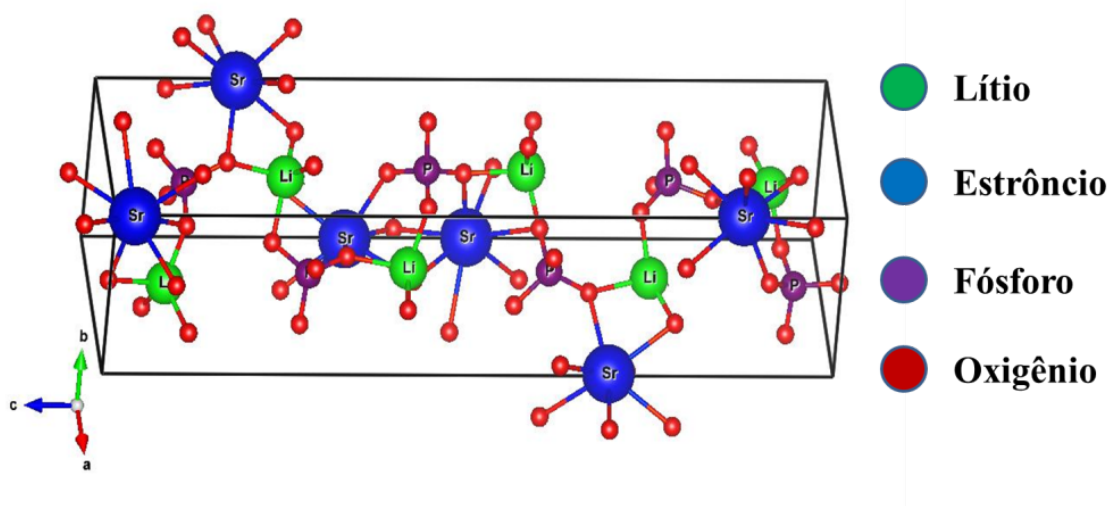


Figura 2.2: Representação da célula unitária do LiSrPO_4 proposto por Lin [36].

A Tabela 2.1 contém o número de coordenação³, estado de oxidação e o raio iônico⁴ para os elementos presentes no composto LiSrPO_4 .

²apps-webofknowledge.ez20.periodicos.capes.gov.br

³Número de Coordenação: é o número de átomos vizinhos mais próximos de determinado íon.

⁴<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>

Tabela 2.1: Valência, Número de coordenação e raio iônico dos elementos presentes no composto LiSrPO_4 .

Átomo	Valência	Nº de Coordenação	Raio Iônico (\AA)
Lítio	+1	IV	0,59
Estrôncio	+2	VII	1,21
Fósforo	+5	IV	0,17
Oxigênio	-2	III	0,36

2.2 Íons Terras Raras

Os íons terras raras compreendem um grupo seletivo de compostos descobertos na natureza no qual se destacam dos demais materiais devido a serem encontrados no estado oxidado (com perda de elétrons). Elementos como o Ítrio (Y, $Z = 39$), o Escândio (Sc, $Z = 21$) e os lantanídeos, que compreende os elementos com número atômico 57 (Lantânio) ao 71 (Lutécio) são ditos terras raras [41, 42]. Devido a apresentar comportamento químico semelhante e de difícil separação (obtenção da sua forma pura), o seu uso os tornam raros. Porém, no que diz respeito a abundância, os íons de terras raras encontram-se em grandes concentrações na natureza [43]. A tabela 2.2 contém os íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) que serão utilizados neste trabalho e as proporções dos mesmos encontrados em diferentes lugares.

Tabela 2.2: Abundância de Terras Raras [44].

Local	Cério	Európio	Térbio
Crosta (ppm)	66	2,1	1,1
Sistema Solar (com relação a 10^7 átomos de Si)	1,1	1,0	3,3

Dentre os íons Ln^{3+} , o mais abundante é o Cério e mais escasso é o Túlio (0,5 ppm), porém, esta proporção supera a de muitos materiais utilizados atualmente na indústria, como a prata (0,07 ppm) [45]. Em princípio, os íons Ln^{3+} foram utilizados na produção de roupas de lampiões e posteriormente utilizados em metalúrgicas. Atualmente a sua aplicação é de fundamental importância na pesquisa de materiais luminescentes, indústria petroquímica, na indústria farmacêutica, entre outros [50]. Os Ln^{3+} são considerados

ácidos duros, arranjando-se com mais frequência a bases duras, por exemplo, oxigênio e nitrogênio [47].

2.2.1 Cério

Descoberto em 1803 por *Wilhelm von Hisinger*, o Cério é bastante utilizado na indústria metalúrgica, principalmente na produção de aço, como agente de polimento de vidro, cerâmicas, fósforos e catalisadores [48, 49]. O Cério, em sua maior parte, é extraído de minerais como a bastinasita e monasita [50]. Os óxidos de Cério solúveis na forma de cloreto e nitrato são bastante utilizados na pesquisa científica devido à vasta gama de processos de síntese que utilizam rotas que necessitem de materiais solúveis em água, por exemplo, a rota sol-gel [51].

Em temperatura ambiente, o Cério apresenta condutividade elétrica de aproximadamente $75 \mu \Omega\text{-cm}$ e condutividade térmica da ordem de $11,4 \text{ W}/(\text{m.K})$ [8]. Em seu estado trivalente de oxidação, o Cério apresenta propriedades equivalentes aos demais íons Ln^{3+} . Uma característica diferencial é a facilidade de obtenção do seu estado tetravalente ($4+$) em razão da configuração eletrônica similar à de um gás nobre ($[\text{Xe}]4f^0$). O estado tetravalente pode ser reduzido por ácidos, sais ferrosos, peróxidos de hidrogênio, dentre outros, desde que o padrão de redução (E_0) para o par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ seja equivalente a $1,6 \text{ eV}$ [52].

2.2.2 Európio

O Európio foi descoberto em 1905 por *Paul Émile Lecoq* ao constatar linhas espectrais não pertencentes aos minerais Gadolínio e Samário. No entanto, o Európio somente foi isolado destes minerais por *Eugène-Anatole* em 1901 [53]. Em comparação aos demais Ln^{3+} , este material é o mais reativo, formando óxido de Európio (Eu_2O_3) ao reagir com oxigênio. Ele também reage com água e ácidos liberando energia e hidrogênio [54].

Em temperatura ambiente, o Európio apresenta condutividade térmica da ordem de $13,9 \text{ W}/(\text{m.K})$. O íon de Európio é bastante utilizado na produção de materiais luminescentes, desde, luminóforo para iluminação e na área médica como sondas marcadoras biomoléculas, marcadores de aminoácidos e proteínas, dentre outras [55].

2.2.3 Térbio

O Térbio foi descoberto na forma de impureza em 1843 por *Carl Mosander* ao estudar o composto óxido de ítrio (Y_2O_3). O Térbio foi isolado de minerais, como cerita, gadolinita, monazita, entre outros, através da técnica de Troca Iônica e atualmente é bastante empregado em lâmpadas fluorescentes, fósforos e elemento ativo como emissor de luz verde e utilizados em monitores de projeção [78]. A sua forma pura apresenta coloração prateada e é maleável, podendo estruturar-se na forma de folhas, hastes, dentre outros, o que torna o Térbio um bom material a ser aplicado em ligas metálicas para criação de dispositivos eletrônicos [55].

Em temperatura ambiente, o Térbio apresenta condutividade elétrica de aproximadamente $118 \mu \Omega\text{-cm}$ e condutividade térmica da ordem de $11,1 \text{ W}/(\text{m.K})$. É vastamente utilizado como fósforo de raios X devido a grande eficiência quando excitado com raios X e largamente aplicado na produção de dispositivos emissores de luz, na área médica, na detecção de endósporos bacterianos, sondas luminescentes para geração de imagens endógena, dentre outras [50].

2.3 Propriedades Eletrônicas dos Lantanídeos

Como citado anteriormente, o Lantânio ($Z = 57$), possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^25d^1$, no qual a subcamada 5d é mais energética do que a subcamada 4f. Conforme mais prótons são inseridos ao núcleo, os orbitais 4f contraem-se e se tornam mais estáveis do que o orbital 5d. O Ce ($Z = 58$) possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]6s^25d^24f^2$. No entanto, alguns lantanídeos são encontrados em seu estado trivalente (Ln^{3+}), por exemplo, o Cério, tornando-o com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^1$ [57]. Existem lantanídeos que apresentam estado de oxidação 2+ (Eu, Nd, Sm, Dy, Tm e Yb) e 4+ (Ce, Pr, Nb, Dy e Tb) [44], porém, estes estados não são facilmente obtidos devido serem menos estáveis em comparação aos Ln^{3+} . Em termos de estabilidade eletrônica, os íons Lantânio (La^{3+}) e o Lutécio (Lu^{3+}) estão entre os mais estáveis, uma vez que o La^{3+} possui configuração eletrônica semelhante ao gás nobre Xenônio (Xe) e o (Lu^{3+}) por apresentar a subcamada 4f totalmente preenchida, na qual pode ser verificado na Tabela 2.3.

Uma vez que os lantanídeos trivalentes possuem a subcamada 4f parcialmente preenchida e as subcamadas 5s² e 5p⁶ preenchidas, é previsto que o orbital 4f possua menor dimensão radial que os 5s² e 5p⁶, por consequência, os elétrons do orbital 4f estão protegidos de interações fortes, como por exemplo, o campo ligante (os elétrons da subcamada 4f não participam ativamente das ligações químicas), logo, as propriedades espectroscópicas e magnéticas sofrem pouca influência pela matriz ligante [44, 58].

Através da Tabela 2.3, é possível notar que átomos como Sc³⁺, Y³⁺ e o La³⁺ não possuem elétrons na subcamada 4f, o que os torna eletronicamente semelhantes aos gases nobres Argônio (Ar), Criptônio (Kr) e Xenônio (Xe), respectivamente. Essa particularidade impede que estes materiais apresentem níveis eletrônicos de energias que os possibilitem induzir os processos de excitação e de emissão luminescente. Em contrapartida, os demais elementos da Tabela 2.3 possuem a subcamada 4f parcialmente preenchida, possibilitando a estes materiais apresentarem níveis de energia intrínsecos de cada íon Ln³⁺, revelando uma gama significativa de propriedades luminescentes na região do visível, ultravioleta e infravermelho [53].

Utilizando a Regra de *Hund* (Anexo 7.1.1), é possível obter as configurações eletrônicas dos átomos no estado fundamental. Através da Tabela 2.3 é possível observar as configurações eletrônicas dos estados fundamentais para os Íons Terras Raras Trivalentes.

As respostas luminescentes devido a íons Ln³⁺ são decorrente de transições permitidas por regra de seleção 5d – 4f e transições proibidas de mesmo subnível 4f – 4f (intraconfiguracionais). Estas transições são definidas proibidas por regra de *Laporte* (Anexo 7.1.2), na qual, transições eletrônicas que mantenham paridade são proibidas. Se os íons sofrem perturbações externas, a regra de *Laporte* pode ser quebrada [59]. Um exemplo dessas perturbações é a quebra de simetria ocasionada pela presença do íon na matriz hospedeira, ou seja, o centro de simetria é extinto por uma vibração assimétrica, logo esta transição é chamada vibronicamente permitida. Uma transição é permitida por *spin* quando o estado inicial e final possui multiplicidade de *spin* igual [60].

Tabela 2.3: Informações eletrônicas dos íons Terras Raras [44, 51]. N° C. = Número de Coordenação.

Íon TR ³⁺	Raio Iônico	Conf. Eletrônica	Estado Fundamental	N° C.
Sc	0,68	[Ar]4f ⁰	(¹ S ₀)	VI
Y	0,89	[Kr]4f ⁰	(¹ S ₀)	VI
La	1,03	[Xe]4f ⁰	(¹ S ₀)	VI
Ce	1,07	[Xe]4f ¹	(² F _{5/2})	VII
Pr	1,01	[Xe]4f ²	(³ H ₄)	VI
Nd	0,99	[Xe]4f ³	(⁴ I _{9/2})	VI
Pm	0,98	[Xe]4f ⁴	(⁵ I ₄)	VI
Sm	0,96	[Xe]4f ⁵	(⁶ H _{5/2})	VI
Eu	1,01	[Xe]4f ⁶	(⁷ F ₀)	VII
Gd	0,94	[Xe]4f ⁷	(⁸ S _{7/2})	VI
Tb	0,98	[Xe]4f ⁸	(⁷ F ₆)	VII
Dy	0,91	[Xe]4f ⁹	(⁶ H _{15/2})	VI
Ho	0,89	[Xe]4f ¹⁰	(⁵ I _{15/8})	VI
Er	0,88	[Xe]4f ¹¹	(⁴ I _{15/2})	VI
Tm	0,87	[Xe]4f ¹²	(³ H ₆)	VI
Yb	0,86	[Xe]4f ¹³	(² F _{7/2})	VI
Lu	0,86	[Xe]4f ¹⁴	(¹ S ₀)	VI

As transições permitidas geralmente apresentam-se na forma de bandas largas em decorrência da influência do campo cristalino sobre os orbitais 5d. No entanto, transições devido aos subníveis 4f-4f são caracterizadas por picos estreitos devido à quebra de degenerescência (mistura de estados) da configuração 4fⁿ em razão da interação intereletrônica, do acoplamento spin-órbita e do campo ligante de baixa simetria [44, 61, 62].

As transições dos subníveis 4f-4f são excitadas devido interação dipolo elétrico ou interação dipolo magnético. Geralmente, transições decorrentes de dipolo magnético apresentam-se em forma de picos fracos e de difícil identificação, no entanto, em íons Ln³⁺ estas transições são bem perceptíveis. Em alguns compostos, as transições devido dipolo elétrico ocorrem de forma fraca, principalmente em comparação a transições observadas

em matrizes contendo metais de transição [44, 63]. As transições de dipolo elétrico são proibidas por paridade, enquanto as transições devido a dipolo magnético são permitidas por paridade (regra de *Laporte*), uma vez que possua mesmo valor de multiplicidade [64].

Através da Figura 2.3 é possível obter os níveis de energia dos íons Ln^{3+} (Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+}) (a) e o diagrama referente ao aumento de energia dos orbitais ocupados por elétrons (b).

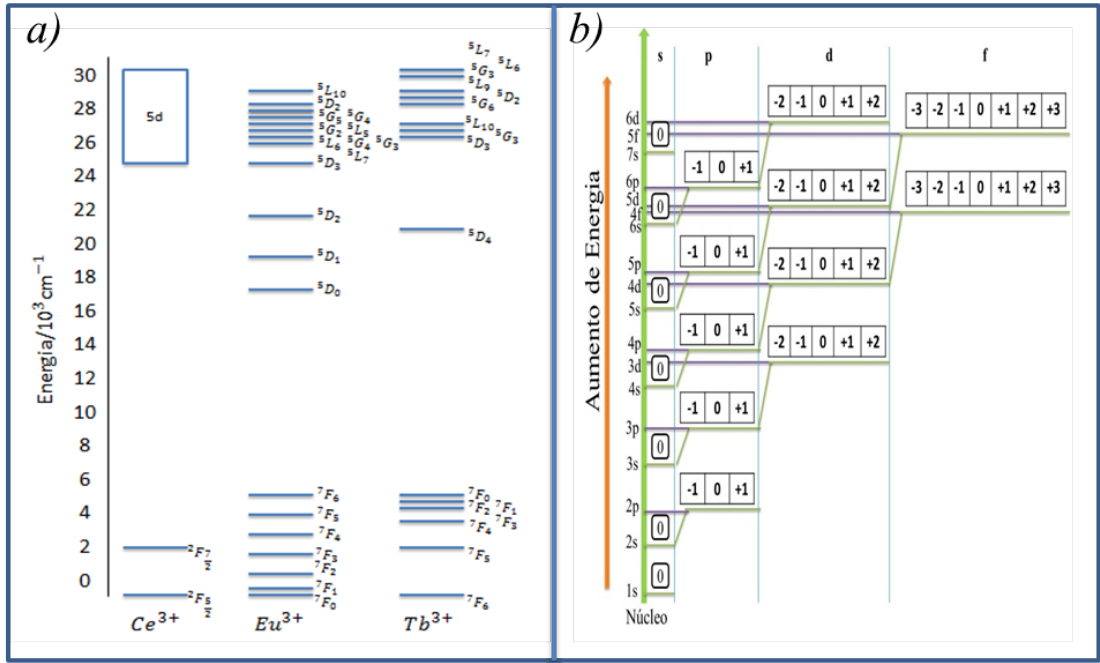


Figura 2.3: Níveis de energia dos lantanídeos Ce^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} (a) e aumento de energia dos orbitais ocupados por eletros (b) [44, 65].

2.3.1 Luminescência do Ce^{3+}

Matrizes contendo Ce^{3+} exibem bandas de emissão em quantidade inferior quando comparado a matrizes contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} , o que pode ser atribuído ao baixo número de estados eletrônicos encontrados no orbital $4f$, podendo ser verificado através da Figura 2.3. Estes baixos valores de estados contribuem para processos de decaimento não radiativo através de acoplamentos com os modos vibracionais da matriz. Uma vez que \vec{L} pode assumir um único valor, não é possível obter estados $4f$ superiores. As transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ apresentam-se na forma de bandas largas, uma vez que são transições permitidas por regra de seleção e por spin [44].

Em muitos hospedeiros o Ce^{3+} pode exibir uma banda larga de emissão na região do ultravioleta que corresponde à superposição das transições do estado excitado $5d^1$ para os estados $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ devido à propriedade dos elétrons apresentarem spin $+1/2$ ou $-1/2$ [65, 66]. Devido à proximidade do dubleto $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ (da ordem de 2000 cm^{-1}), os picos são assimétricos e apresentam uma grande calda de emissão decorrente do decaimento de elétrons do estado $5d \rightarrow 4f$ [67]. O surgimento desta cauda pode ser atribuído à emissão do Cério em diferentes sítios da matriz, uma vez que a emissão resultante de matrizes contendo íons de Ce^{3+} surge apenas do menor nível excitado $5d^1$, retirando a possibilidade da divisão do nível $5d$ pelo campo cristalino [68].

2.3.2 Luminescência do Eu^{3+}

O íon Eu^{3+} apresenta transições do seu estado excitado 5D_0 para os estados 7F_J , onde \vec{J} (Momento Angular Orbital Total) desdobra-se de 6 a 0 (ordem decrescente de energia respectivamente, Figura 2.3) com emissão característica na região do visível, mais especificamente na cor vermelha [109]. Em alguns materiais é possível observar as transições do estado excitado 5D_1 para os estados 7F_J , onde \vec{J} desdobrasse de 2 a 0, porém, estas transições apresentam-se de forma muito fraca em comparação as demais transições [58].

Uma vez que $\vec{J} = 0$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é decorrente de estados não degenerados, o que impede de apresentar efeito Stark⁵ originados através do campo cristalino devido à ausência de alta simetria local. A presença de mais de um pico centrado na região desta transição indica a existência de mais de uma simetria local ocupada pelo íon. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é oriunda de dipolo magnético permitido, consequentemente, esta transição é pouco perturbada pelo campo cristalino, tornando-a como parâmetro de referência para as demais transições. Esta transição é triplamente degenerada e a presença de picos superior a sua degenerescência indica a possibilidade de mais de uma simetria local ao redor do íon Eu^{3+} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é devido a dipolo elétrico forçado, consequentemente, hipersensível ao meio ao qual o íon está inserido. Como esta transição é facilmente afetada pelo campo cristalino, a mesma serve como fonte de estudo para se obter informações sobre

⁵Efeito Stark: Observado inicialmente por Johannes Stark em 1913. Este fenômeno corresponde à separação ou deslocamento de linhas espectrais de átomos e moléculas sobre a influência de campo elétrico externo.

o fator de simetria local⁶ e da influência do campo cristalino ao íon Eu^{3+} [70, 71].

As demais transições para $\vec{J} = 3$ e 4 são observadas devido a dipolo elétrico e apresentam-se com menor intensidade em relação às transições com $\vec{J} = 2$. Em grande parte dos materiais dopados com Eu^{3+} , as transições com $\vec{J} = 5$ e 6 não são observadas devido apresentarem baixa intensidade até mesmo comparadas com transições com $\vec{J} = 1$. Outras informações das transições do Eu^{3+} são encontradas na Tabela 2.4 .

Tabela 2.4: Transições, mecanismos, regiões e características das transições observadas no íon Eu^{3+} [44, 58, 109]. (D. E. = dipolo elétrico, D. M. = dipolo magnético)

Transição	Mecanismo	Região (nm)	Característica
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	D. E.	577-581	Ausência de alta simetria e não degenerada
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	D. M.	585-600	Intensidade alta independente do meio
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	D. E.	610-625	Hipersensível ao meio
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	D. E.	640-655	Intensidade muito baixa
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	D. E.	680-710	Sensível ao meio químico
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	D. E.	740-770	Difícilmente observada
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	D. E.	810-840	Difícilmente observada
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	D. M.	524-528	Sensível ao meio químico
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	D. E.	530-540	Sensível ao meio químico
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	D. E.	550-565	Sensível ao meio químico

2.3.3 Luminescência do Tb^{3+}

O Térbio apresenta uma emissão característica na cor verde cujas principais transições são do estado excitado $^5\text{D}_4$ para os estados $^7\text{F}_J$, na qual \vec{J} desdobrasse de 6 a 0 (ordem crescente de energia respectivamente, Figura 2.3). A depender da matriz, transições do estado excitado $^5\text{D}_4$ para os estados $^7\text{F}_{J=5,6}$ podem ser observadas, no entanto, a maioria dos materiais estudados apresentam estas transições com baixa intensidade [72].

A degenerescência dos seus estados emissores, principalmente estado fundamental $^7\text{F}_6$,

⁶Fator de Simetria Local: Revela fortemente o significado físico da assimetria e da natureza da ligação covalente entre o íon Eu^{3+} e o ligante da matriz.

torna difícil a interpretação das suas transições eletrônicas. A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ geralmente é a mais intensa, uma vez que possui maior contribuição de dipolo magnético quando comparada as demais transições [73]. A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ocorre devido dipolo elétrico e é sensível ao campo cristalino. As transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_{J=5,4}$ ocorrem na região de 416nm e 432nm, respectivamente. A transição do estado fundamental para estado excitado $4f \rightarrow 5d$ são proibidas por spin e permitida por paridade [109]. Outras informações das transições do Tb^{3+} são encontradas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Transições, mecanismos, regiões e características das transições observadas nos íons Tb^{3+} [44, 109]. (D. E. = dipolo elétrico, D. M. = dipolo magnético)

Transição	Mecanismo	Região (nm)	Característica
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	D. E.	480-505	Sensível ao meio químico
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	D. M.	535-555	Intensidade alta independente do meio
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	D. E.	580-600	Sensível ao meio químico
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	D. E.	615-625	Intensa atividade óptica
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	D. E.	640-655	Sensível ao meio químico
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	D. E.	660-670	Difícilmente observada
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	D. E.	675-680	Difícilmente observada
$^5D_3 \rightarrow ^7F_6$	D. E.	365-390	Sensível ao meio químico
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	D. E.	405-425	Sensível ao meio químico
$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	D. M.	429-446	Pouco influenciada pelo meio

2.4 Processos de Transferência de Energia

De modo geral, a luminescência nos materiais se dá devido à interação da luz com a matéria, ou seja, o material absorve a radiação incidente excitando um elétron da camada de valência para a camada de condução. Estando impossibilitado de permanecer no atual estado, o elétron decai emitindo radiação com comprimento de onda igual ou diferente da absorvida. No caso dos materiais dopados com íons, ocorre à transferência de energia entre a matriz (doador) e o íon hospedeiro (aceitador) (TEMI⁷), ou o processo reverso

⁷Transferência de Energia da Matriz para o Íon.

(TEIM⁸), sendo que a TEMI possui maior propensão de ocorrer, já que a maioria dos lantanídeos apresenta alta afinidade eletrônica [143].

A TEMI pode ser radioativo e não radioativo, ou seja, no processo radioativo a matriz absorve a radiação incidente e um elétron do estado excitado decai emitindo um fóton que é absorvido pelo elétron no estado fundamental do aceitador fazendo com que o mesmo sofra uma transição e emita radiação, geralmente no espectro visível. Para a TEMI não radioativa, a matriz absorve a energia incidente e converte essa energia em outro processo (processo vibracional, por exemplo) [109].

Os processos de transferência de energia mais significativos são: radioativa ressonante, não radioativa ressonante, não radioativa assistida por fônons e relaxação cruzada. Através da Figura 2.4 é possível visualizar os mecanismos de transferência de energia citado anteriormente [76].

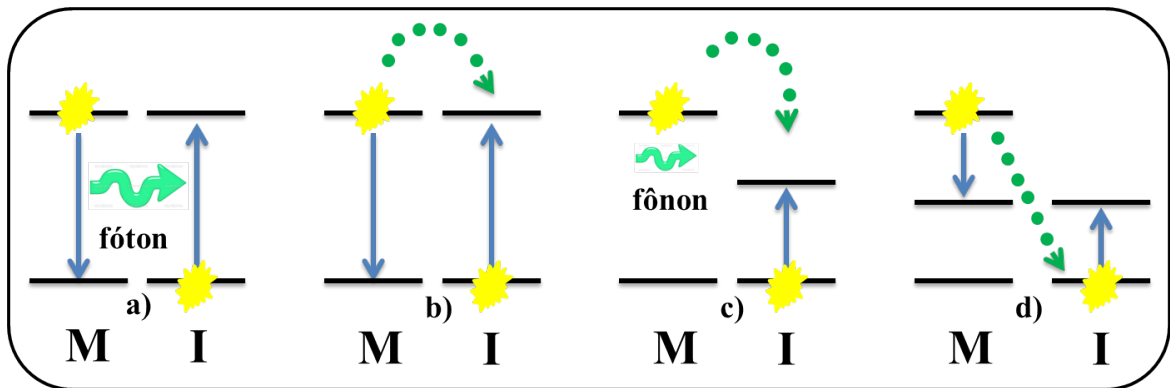


Figura 2.4: Processos de transferência de energia em complexos matriz/íon.

No processo ressonante, o fóton emitido pela matriz é absorvido pelo íon (Figura a), caso não ocorra à liberação de fóton e a interação eletromagnética multipolar entre os níveis da matriz e do íon gerem transferência de energia, este processo é chamado de não radioativa ressonante (Figura b). Na transferência de energia assistida por fônons (Figura c), a interação eletromagnética é compensada por fônons da rede para absorver o excesso (ou prover a falta) de energia transferida da matriz ao íon. Relaxação cruzada (Figura d) é quando há transferência de energia entre os níveis intermediários e a energia da matriz é relativamente transferida para o íon, assentindo-os em estados excitados intermediários [77].

⁸Transferência de Energia do Íon para a Matriz.

A interação eletromagnética mais frequente observada nas transições eletrônicas é devido a dipolo elétrico, ou seja, a interação entre um dipolo elétrico presente na matriz e um dipolo elétrico induzido no íon. Outras interações podem propiciar a transferências de energia, como interação dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo [78–80].

2.5 Transferência de Carga

Transferência de carga da matriz para o íon (TCMI⁹) é comumente observado na região do ultravioleta próximo, principalmente para compostos contendo íons lantanídeos Trivalentes com tendência a se reduzirem, como por exemplo, os Ln^{3+} (Eu^{3+} , Yb^{3+} e Sm^{3+}) e Ln^{4+} (Ce^{4+} , Pr^{4+} e Tb^{4+}). No processo TCMI os íons Lantanídeos são os receptores de carga e a energia referente a este processo dependerá diretamente do grau de redução do doador e do grau de oxidação do íon. A energia será menor se o íon for um bom oxidante e o doador um bom redutor [60].

A TCMI possui grande propensão de ocorrer em compostos inorgânicos cuja matriz contenha oxigênio e íons lantanídeos como dopantes, já que íons Ln^{3+} possuem maior facilidade a troca de carga com este átomo, uma vez que a afinidade eletrônica (distancia entre os íons, maior grau de covalência, entre outros) facilita esta troca [81]. De acordo com trabalhos de Jørgensen [82,83] é possível determinar a posição da banda de transferência de carga entre ligante/íon presente na matriz através da equação 2.1.

$$E^{CT} = 30.000\text{cm}^{-1} \cdot [\chi_{opt}(L) - \chi_{opt}(I)] \quad (2.1)$$

Tendo χ_{opt} como a eletronegatividade óptica do íon (I) ou do ligante (L) e E^{CT} a posição da banda de transferência de carga do íon lantanídeo. A eletronegatividade é uma propriedade intrínseca de cada íon, por exemplo, para o oxigênio (O^{-2}) este valor é 3,11 e para o íon Európio (Eu^{3+}) é 1,74, logo, a banda de transferência de carga do íon Eu^{3+} encontra-se em torno de 243 nm. Para o Tb^{3+} a banda de transferência de carga situa-se na região de 142 nm [40].

⁹Transferência de Carga da Matriz para o Íon.

2.6 Técnica de Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é umas das técnicas mais utilizadas para caracterização de materiais cristalinos atualmente, sendo aplicado em diversas áreas da ciência, tal como, medicina, química, física e engenharia dos materiais [84,85]. Seus estudos começaram por volta do século XIX, mas foi no século XX que *Max von Laue* ganhou o Nobel em Física pela descoberta da técnica de difração de raios X, no qual ele sugeriu que é possível identificar a natureza ondulatória dos raios X utilizando uma rede de difração [86,87].

Foi a partir dos estudos desenvolvidos por *Max von Laue* e outros cientistas, que *William Lawrence Bragg* e *William Henry Bragg* desenvolveram a técnica conhecida como Lei de *Bragg* [88]. Esta lei permite extrair informações de estruturas cristalinas ao serem irradiadas com raios X. Estruturas cristalinas são arranjos periódicos que se assemelham a redes de difração, tornando possível a reflexões de ondas eletromagnéticas da ordem de suas distâncias interplanares (da ordem de 1 Å) [89].

A equação 2.2 apresenta a Lei de *Bragg*, tendo d_{hkl} como a distância entre os planos (hkl índices de *Miller*), θ o ângulo de incidência, n como o número de planos (número inteiro) e λ o comprimento de onda da radiação incidente.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

A partir do espectro de raios X é possível obter várias informações a respeito da estrutura cristalina irradiada, tal como; identificação da fase cristalina, quantificação de fases, determinação dos parâmetros da célula unitária, orientação de cristalito¹⁰ e estimativa para o tamanho médio do cristalito [90,91]. A equação 2.3 apresenta a formula geral para obtenção do tamanho médio do cristalito L_{hkl} .

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad (2.3)$$

$K \rightarrow$ fator de estrutura (0.89),

$\lambda \rightarrow$ comprimento de onda dos Raios X incidentes,

¹⁰Cristalito: refere-se a um número de células sistematicamente agrupadas possibilitando uma difração coerente.

$\beta_{hkl} \rightarrow$ alargamento de linha (FWHM¹¹),

$\theta_{hkl} \rightarrow$ ângulo de *Bragg* do pico (hkl).

De acordo com *Warren* (1941) [90], o valor de β_{hkl} pode ser calculado utilizando a equação 2.4.

$$\beta_{hkl} = \sqrt{B^2 - B_0^2} \quad (2.4)$$

Na qual, B é o FWHM experimental e B_0 é o FWHM instrumental calculado a partir de um composto padrão.

2.7 Fotoluminescência

A técnica de Fotoluminescência consiste em irradiar uma amostra com radiação eletromagnética (desde o ultravioleta até o infravermelho), de modo a estudar as respostas geradas por esta amostra sob a incidência de luz. De modo geral, esta técnica é não destrutiva e necessita de uma quantidade de material extremamente baixo, tornando o seu uso muito eficiente no estudo de materiais cristalinos e amorfos [92].

Como citado na seção 2.4, a fotoluminescência é a emissão de luz por um composto após este ser incidido por uma onda eletromagnética, logo, a partir desta emissão é possível descrever os espectros eletrônicos, obter informações estruturais, identificar a presença de impurezas e identificar as transições eletrônicas através da técnica de espectroscopia de fotoluminescência [93, 94].

Através dos espectros de emissão é possível determinar as coordenadas de cor referente à emissão resultante no espectro. Estas coordenadas de cor foram estabelecidas pela Comissão Internacional em Iluminação (CIE) em 1931 e são expostas em uma representação gráfica bidimensional de qualquer cor perceptível pelo olho humano em um gráfico x-y [25].

¹¹FWHM: Largura a meia altura.

2.8 Técnica Sol-gel

Atualmente, existe um número significativo de processos de síntese utilizados para produção de materiais com vasta aplicação na indústria. Entre eles podemos citar a técnica Reação de Estado Sólido, que é bastante utilizada devido a sua alta eficiência na obtenção dos compostos desejados, não necessitando de solvente em sua rota, porém requer altas temperaturas de calcinação e, em geral, várias etapas de calcinação [100, 101]. Outras técnicas como Processo Gel com Citrato [102–104] e Método *Pechini* [105, 106] também são bastante utilizadas para obtenção de amostras. A técnica de síntese Sol-gel é bastante utilizada para produção de materiais orgânicos e inorgânicos [107, 108].

O processo Sol-gel é uma técnica de síntese química bastante eficiente na obtenção de materiais na forma de pós-cerâmicos, vidros, filmes finos, dentre outros [109–114]. Através desta técnica é possível ter um maior controle estequiométrico dos reagentes utilizados, um alto teor de homogeneidade da solução precursora, tempos e temperaturas mais baixas quando comparados com a rota de síntese de reação de estado sólido. Em alguns casos, a utilização de menor grau de temperatura acarreta na diminuição de fases espúria e melhora na cristalização do material [115, 116].

Na técnica de síntese via rota Sol-gel é utilizado um agente polimerizador junto com os demais reagentes em sua solução. Este agente polimerizador possibilita uma maior homogeneização da solução, permitindo a obtenção da forma gel desejada. Alguns trabalhos variam quanto ao uso do agente polimerizador, como a glicose, PVA (álcool polivinílico), água de coco, entre outros [117, 118]. A utilização deste agente polimerizador acarreta em menores tamanhos de partículas. Um grande diferencial desta técnica quando comparada as demais citadas anteriormente pode ser atribuída ao seu baixo custo de produção e alta facilidade de manuseio [119, 120].

Capítulo 3

Metodologia

Este capítulo será dividido em duas etapas.

Na primeira parte serão apresentados os procedimentos experimentais na síntese para obtenção das amostras de LiSrPO_4 pura e dopadas (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}).

Na segunda parte serão apresentadas as técnicas para a caracterização estrutural e ópticas.

3.1 Produção do LiSrPO_4 puro e dopado

As amostras foram preparadas no laboratório do Grupo de Nanomateriais Funcionais (GNF), no departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. As amostras foram produzidas utilizando rota de síntese Sol-gel descrita parcialmente na seção 2.8. Com o objetivo de estudar a influência do agente polimerizador (glicose) na obtenção da estrutura cristalina desejada, foram preparadas amostras com a utilização do agente polimerizador e sem a utilização do mesmo na rota de síntese. As etapas constituintes desta rota de síntese utilizada para obtenção do LiSrPO_4 pode ser descrito conforme Figura 3.1.

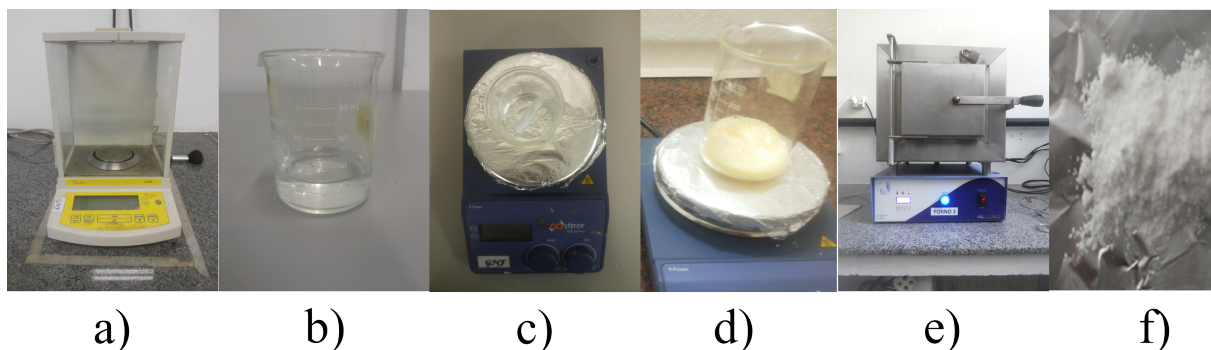


Figura 3.1: Processo de síntese para obtenção das amostras.

Utilizando os reagentes presentes na Tabela 3.1, os materiais foram pesados (a) e depositados em um *becker* contendo 20 ml de água destilada (b). A solução foi posta sobre agitação¹ (300 rpm) com aquecimento de 150 °C por 3 horas (c). Depois de decorrido este tempo, a solução apresenta uma textura na forma de gel (d). O gel foi posto em um cadinho e calcinado por duas horas em um forno para eliminação de matéria orgânica e obtenção da fase pura (e). Foram preparadas amostras utilizando temperaturas de 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Após a calcinação, as amostras foram maceradas e transformadas em pó (f).

Após identificar as condições ideais para produção da amostra pura, foram preparadas amostras dopadas com os íons Lantanídeos trivalentes (Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+}). O procedimento para dopagem segue o mesmo percurso ilustrado na Figura 3.1, ou seja, os dopantes são adicionados junto aos demais reagentes na fase inicial da síntese. A Tabela 3.2 contém

¹Foi utilizado um agitador magnético com possibilidade de aquecer a solução enquanto esta está sobre agitação

as informações dos reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 3.1: Regentes utilizados na síntese da amostra pura. P. M. = peso molar, P. = pureza.

Reagente	Marca	Fórmula	P. M. (g/mol)	P. (%)
Fosfato de Amônio B.	NEON	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,06	98,0
Nitrato de Estrôncio	DINÂMICA	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	99,0
Cloreto de Lítio	Sigma-Aldrich	ClLi	42,39	99,0
Glicose Anidra	NEON	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	99,5

Tabela 3.2: Regentes utilizados para dopagem. P. M. = peso molar, P. = pureza.

Reagente	Marca	Fórmula	P. M. (g/mol)	P. (%)
Nitrato de Cério	IQ-USP	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	434,23	99,9
Nitrato de Európio	IQ-USP	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	446,06	99,9
Nitrato de Têrbio	IQ-USP	$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	453,00	99,9

Foram produzidas amostras variando a estequiometria do Lítio, ou seja, $\text{Li}_{1\pm x}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ln}_{0,01}$ (Ln = Ce, Eu ou Tb), com $0,1 \leq x \leq 0,5$ para deficiência de Lítio (Tabela 3.3) e para excesso de Lítio (Tabela 3.4).

Tabela 3.3: Especificações das amostras produzidas com deficiência de Li^+

Amostras dopadas Ce	Amostras dopadas Eu	Amostras dopadas Tb
$\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{0,9}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,9}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,9}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{0,8}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,8}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,8}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{0,7}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,7}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,7}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{0,6}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,6}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,6}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{0,5}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,5}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{0,5}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$

Tabela 3.4: Especificações das amostras produzidas com excesso de Li^+

Amostras dopadas Ce	Amostras dopadas Eu	Amostras dopadas Tb
$\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,1}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,1}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,1}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,2}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,2}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,2}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,3}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,3}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,3}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,4}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,4}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,4}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$
$\text{Li}_{1,5}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Ce}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,5}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Eu}_{0,01}$	$\text{Li}_{1,5}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4 : \text{Tb}_{0,01}$

3.2 Caracterização das Amostras

3.2.1 Difração de Raios X - DRX

A difração de raios X foi utilizada para obtenção de informações estruturais das amostras produzidas neste trabalho. As medidas foram realizadas no Multilab – Labs Multiusuários do Polo de Novos Materiais – UFS, utilizando o difratômetro Rigaku Ultima + RINT 2000/PC (Figura 3.2). As amostras foram depositadas em um suporte apropriado, acoplado no equipamento e posto a rodar para evitar o surgimento de orientação preferencial nos espectros de DRX.



Figura 3.2: Difratômetro Rigaku.

Utilizando-se de uma fonte de cobalto ($\lambda = 1,78926 \text{ \AA}$) para produção dos raios X, as amostras foram analisadas variando o ângulo de incidência θ na forma; $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ num sistema contínuo com potência de 40 kV, amperagem de 40 mA e em temperatura

ambiente. O tamanho estimado do cristalito foi obtido através dos difratogramas de raios X. Utilizando-se da equação 2.3 e dos cinco picos com maiores intensidades, foi possível determinar o tamanho estimado do cristalito das amostras produzidas.

3.2.2 Espectroscopias de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Multiusuários II, no Departamento de Química da universidade Federal de Sergipe. Foi utilizado um espectrômetro modelo Jasco – 8600, Padrão de *Rhodamine B*, fabricante: *Jasco Parts Center* (Figura 3.3), cuja fonte emissora é uma lâmpada de Xenônio que permite monitorar as respostas luminescentes nas regiões desde o ultravioleta (200 nm) até o infravermelho (800 nm) para obtenção dos espectros de emissão e de excitação das amostras.



Figura 3.3: Difratômetro Rigaku.

Mantendo um controle na quantidade do material utilizado, foi estabelecido um valor específico de massa para análise óptica das amostras (0,09 gramas), uma vez que a intensidade apresentada nos espectros está diretamente relacionada à quantidade de material utilizado.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, os resultados serão divididos em duas partes.

Nesta primeira parte, apresentaremos os resultados referentes a caracterização estrutural, ou seja, análise dos espectros de raios X para obtenção da fase cristalina do LiSrPO_4 e tamanho do cristalito das amostras. Também será apresentado a caracterização estrutural das amostras dopadas com íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) e produzidos com variação na estequiometria de Li^+ .

Na segunda parte, serão apresentados e discutidos os resultados referentes às respostas luminescentes das amostras dopadas com Eu^{3+} produzidas com e sem glicose e calcinadas em diferentes temperaturas. Também será apresentada a caracterização óptica dos espectros de Fotoluminescência das amostra produzidas com variação estequiométrica do Lítio e dopadas com Ln^{3+} .

4.1 Caracterização Estrutural

4.1.1 Difração de Raios X do LiSrPO_4

Como citado na seção 2.8, a busca por técnicas eficientes e econômicas para produção de nanopartículas é alvo de várias pesquisas atualmente. Técnicas como Método Pechini e Reação de Estado Sólido Convencional é bastante utilizada devida sua eficácia na obtenção dos resultados. No entanto, a técnica Sol-gel vem demonstrando grande eficiência quando comparada com as duas citadas anteriormente. Utilizando-se da técnica sol-gel, foram preparadas amostras puras variando a temperatura de calcinação a fim de se obter as melhores condições de síntese para obtenção da fase cristalina do composto LiSrPO_4 .

Através das Figuras 4.1 e 4.2 é possível observar os espectros de difração de raios X do composto LiSrPO_4 produzido com glicose e sem glicose, respectivamente, e calcinadas com diferentes temperaturas.

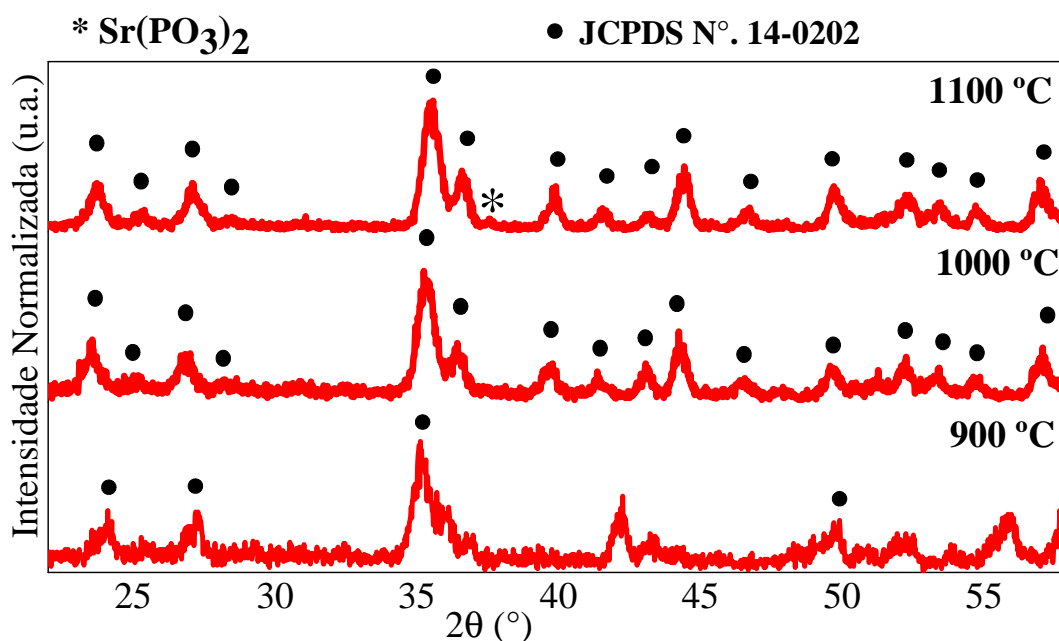


Figura 4.1: Padrão de difração de raios X do composto LiSrPO_4 com glicose e variando a temperatura de calcinação.

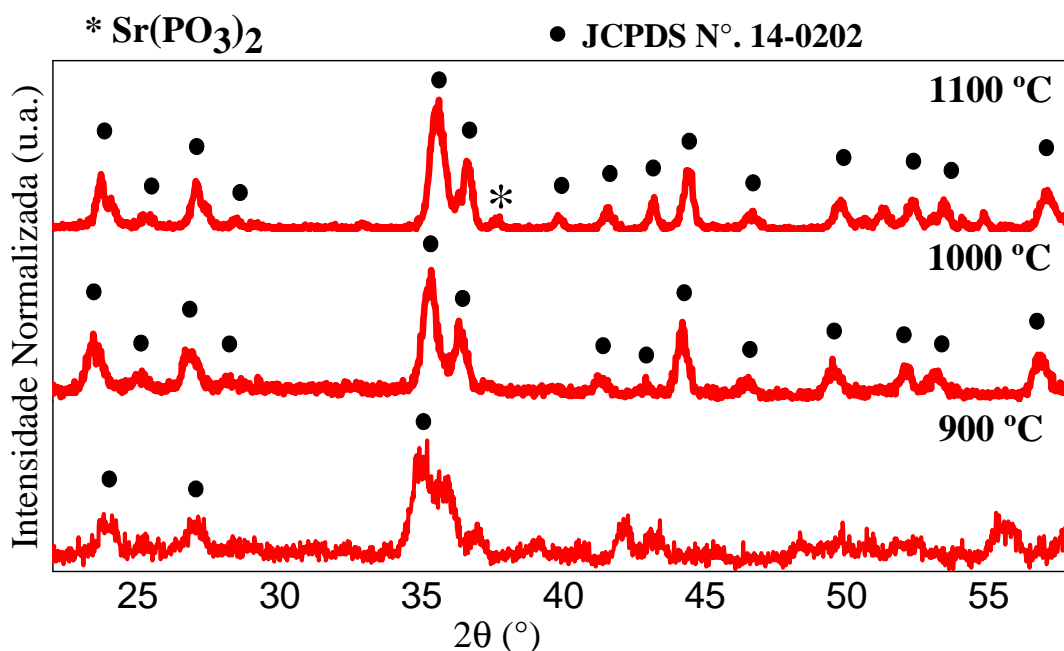


Figura 4.2: Padrão de difração de raios X do composto LiSrPO_4 sem glicose e variando a temperatura de calcinação.

Como pode ser observado na Figura 4.1 e 4.2, os espectros de DRX das amostras apresentaram boa concordância quando comparado com os dados do banco cristalográfico JCPDS N° 14-0202, a menos pela diferença de intensidade presente no pico centrado na posição $2\theta \approx 42^\circ$ do padrão JCPDS N° 14-0202. Como citado na seção 2.1, as informações referentes à fase cristalina do banco de dados JCPDS N° 14-0202 não possui uma precisão em sua determinação [20,36]. Vários trabalhos publicados apresentam este pico de difração com intensidade inferior ao padrão JCPDS No. 14-0202 [25,28,30,33,39,40].

Podemos constatar que a técnica Sol-gel com e sem glicose foi eficiente na produção do LiSrPO_4 . Não é observada diferença significativa nos espectros de DRX das amostras produzidas com ou sem glicose. As amostras calcinadas a 900 °C apresentam picos de difração que não correspondem a fase LiSrPO_4 , uma vez que o sistema necessita de uma maior quantidade de energia para que ocorram os processos químicos necessários para a formação da fase cristalina.

Para as amostras calcinadas a 1000 °C são observados picos mais equivalentes ao padrão JCPDS N° 14-0202, tanto para as amostra calcinadas com glicose, quanto para as amostras calcinadas sem glicose. Outro ponto relevante refere-se à presença da fase

espúria detectada nas amostras calcinadas a 1100 °C com e sem glicose, o que não é notado nas amostras calcinadas a 1000 °C, denotando esta rota como sendo a mais eficiente para obtenção da fase cristalina desejada, uma vez que necessita de menor energia para formação da fase pura quando comparada com a rota utilizando 1100 °C.

A fase espúria observada nas amostras calcinadas a 1100 °C é atribuída a formação do composto $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ (ICSD; Cod. Ref. 00-012-0366), que em muitos trabalhos citam como sendo de uma temperatura em torno de 1100°C para obtenção desta fase [122–124]. Como é perceptível pela intensidade do pico presente, a proporção da fase $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$ é bem inferior a fase desejada LiSrPO_4 .

Utilizando a equação 2.3 foi possível obter o tamanho médio do cristalito (L_{medio}) das amostras produzidas com base nos cinco picos com maior intensidade de difração. Através do gráfico contido na Figura 4.3 é possível constatar que todas as amostras produzidas com e sem glicose apresentam tamanho de cristalitos em escala nanométricas, concretizando a eficiência de ambas as rotas de sintetização. Para uma temperatura a 1000°C, as amostras produzidas com glicose possuem tamanho de cristalito menor quando comparado com as amostras produzidas sem glicose, no entanto, esta diferença de tamanha é da ordem de 4 nm.

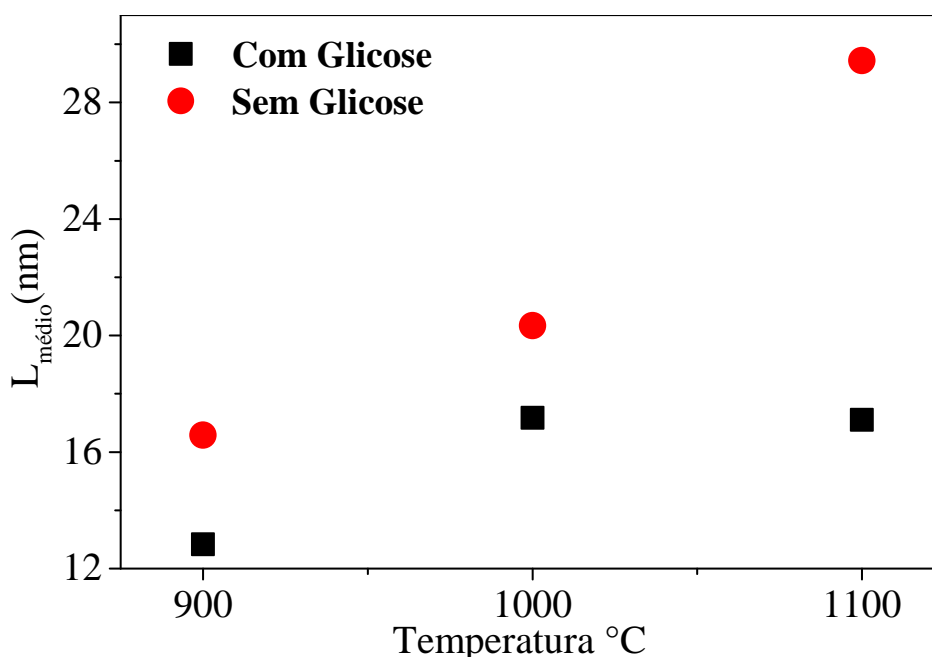


Figura 4.3: Tamanho médio do cristalito das amostras produzidas com e sem glicose.

4.1.2 Difração de Raios X do $\text{Li}_{1,0}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4\text{:Eu}_{0,01}$

As Figuras 4.4 e 4.5 contêm os espectros de DRX das amostras produzidas com a inserção do íon dopante Eu^{3+} no processo de síntese com a intenção de estudar a sua influência na formação da fase cristalina LiSrPO_4 .

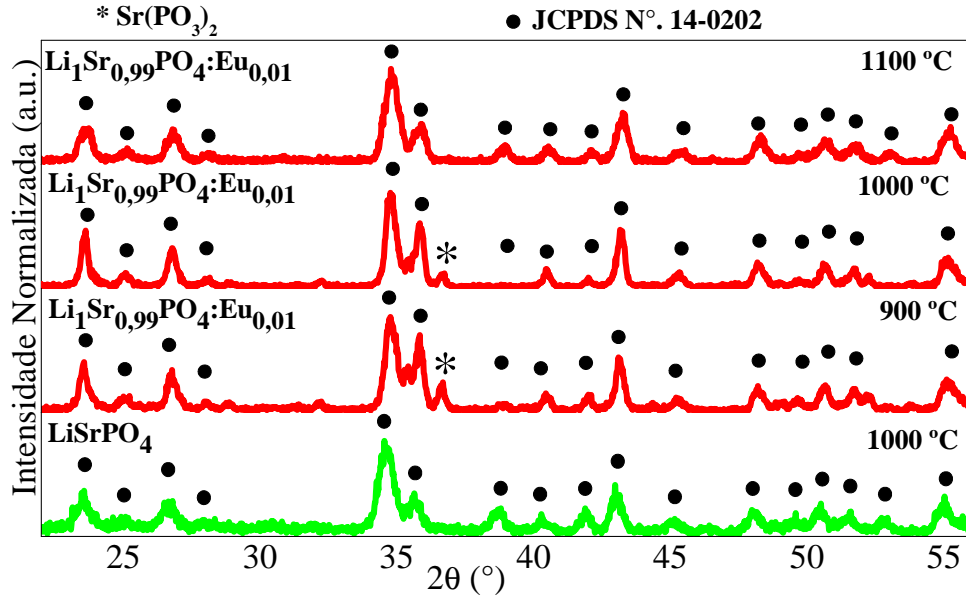


Figura 4.4: Padrão de DRX das amostras produzidas com glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.

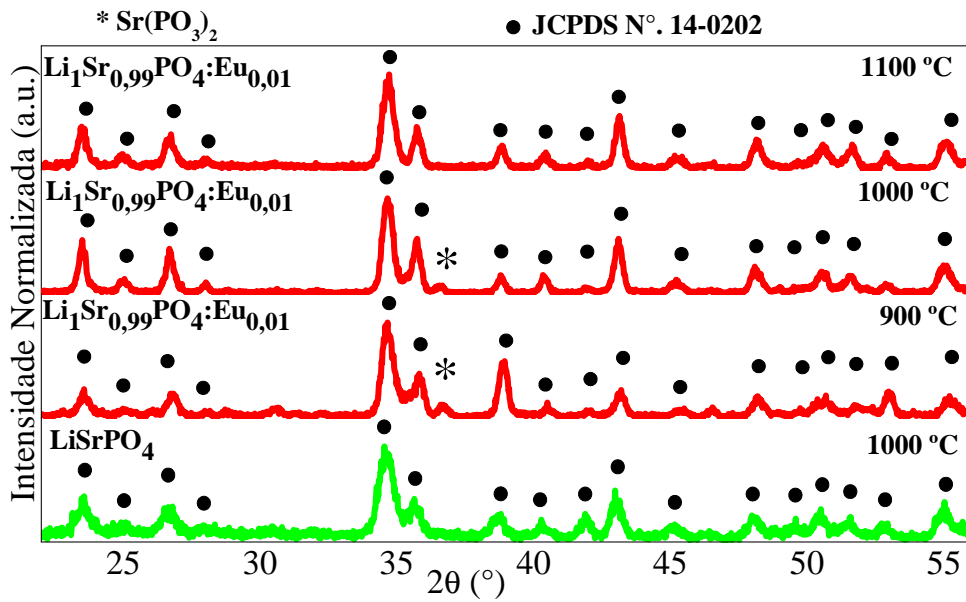


Figura 4.5: Padrão de DRX das amostras produzidas sem glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.

Através das Figura 4.4 e 4.5 é possível verificar a coesão na obtenção da fase cristalina LiSrPO_4 ao se introduzir o íon Eu^{3+} como dopante no processo de síntese utilizando diferentes temperaturas de calcinação, ou seja, o íon Eu^{3+} foi introduzido de forma eficiente na rota de síntese sem acarretar mudanças significativas na estrutura cristalina do LiSrPO_4 .

As amostras calcinadas à 900°C e 1000°C apresentam fase espúria $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ em comum, no entanto, as amostras calcinadas sobre temperatura de 1100°C apresentam fase única.

Com base na Tabela 2.1 e na Tabela 2.3, é possível observar que o íon Eu^{3+} possui maior propensão a ocupar um sítio de Estrôncio na estrutura do LiSrPO_4 . Trabalhos como de *Liu et al.* direcionam essa propensão a similaridade do raio iônico e da valência [36, 37]. Outro mecanismo que podemos propor para viabilizar a introdução do íon Eu^{3+} no sítio de Sr^{2+} é devido ao seu número de coordenação ser mais próximo ao do Sr^{2+} em comparação ao número de coordenação dos demais átomos da Tabela 2.1. Para um número de coordenação igual a sete, o raio iônico do Eu^{3+} é $1,01 \text{ \AA}$, enquanto que para o Sr^{2+} com mesmo número de coordenação o raio iônico é $1,21 \text{ \AA}$, logo, a diferença do raio iônico entre estes dois íons é de $0,2 \text{ \AA}$. Porém, ao inserirmos um íon de Eu^{3+} na estrutura cristalina, esta apresentará um excesso de carga local ocasionada pela diferença de valência entre os átomos de Európio e de Estrôncio. Uma vez que o raio iônico é menor, a presença do átomo de Európio ocupando um sítio de estrôncio acarreta em uma maior proximidade dos átomos de oxigênios próximos deste sítio, consequentemente, uma deformação local é gerada na rede cristalina. Esta proximidade de átomos de oxigênio pode vir a compensar o excesso de carga na estrutura cristalina.

Utilizando os padrões de DRX das Figuras 4.4 e 4.5, é possível obter o tamanho médio do cristalito das amostras dopadas com Eu^{3+} . Conforme Figura 4.6, os tamanhos médios do cristalito variam de forma não linear com o aumento de energia aplicada ao sistema de calcinação. Utilizando uma temperatura de 1000°C , o tamanho médio do cristalito das amostras produzidas com e sem glicose possuem valores equivalentes da ordem de 28 nm .

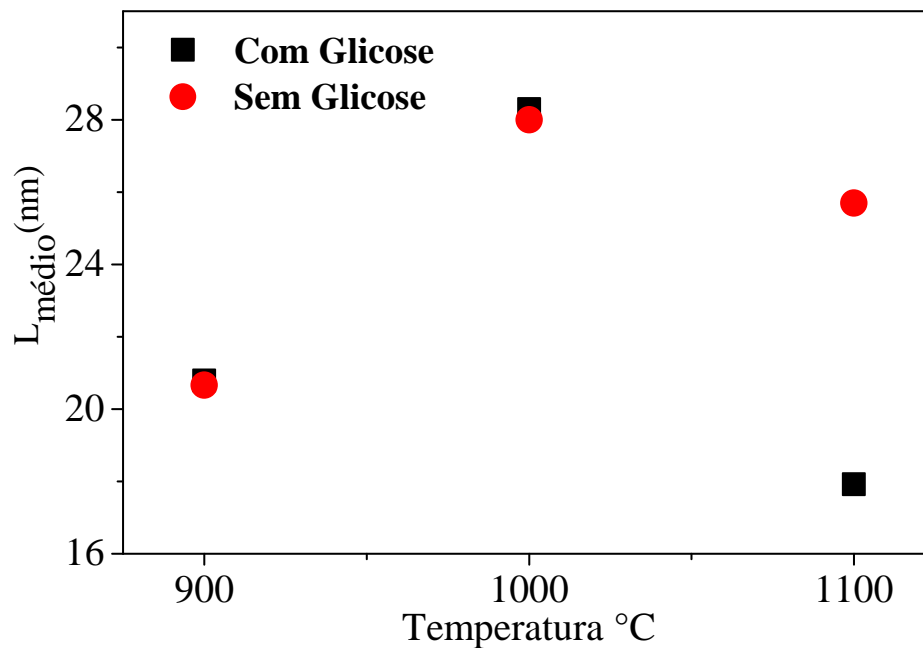


Figura 4.6: Tamanho médio do cristalito das amostras calcinadas com a adição do agente dopante Eu^{3+} .

O aumento da temperatura acarreta diminuição do tamanho médio do cristalito para ambas as amostras. As amostras calcinadas a 1100 °C utilizando glicose apresentam tamanhos menores de cristalito, em conformidade com as amostras calcinadas sem o agente dopante (Figura 4.3). Trabalhos de Weili [121] confirmam a diminuição do tamanho médio do cristalito com o aumento da energia aplicada ao sistema de sintetização e com o uso do agente polimerizador. Neste estudo, Weili concluiu que a utilização do agente polimerizador inibe o crescimento do grão e a formação de aglomerações de partículas, resultados esses semelhantes aos observados no presente trabalho.

O tamanho médio do cristalito também pode estar relacionado à presença da fase espúria nas amostras. O aumento da temperatura reduz a fase espúria nas amostras calcinadas a 1000 °C. Todavia, para uma temperatura de 1100 °C a fase espúria tende a zero, reduzindo o tamanho médio do cristalito.

Uma vez que ambas as rotas de sintetização a 1000 °C, com glicose e sem glicose, possibilitam a obtenção da fase cristalina do composto LiSrPO_4 , foi estabelecido que a rota de síntese utilizando glicose será utilizada para produção das amostras dopadas com íons Lantanídeos Trivalentes, já que a glicose possibilita uma melhor homogeneização da solução precursora e torna possível a obtenção de tamanhos de cristalitos menores quando

comparados a rota sem o uso da glicose. Na seção 4.25 será discutido a influência da rota de síntese nas respostas luminescentes. Nesta seção será apresentado resultados confirmando a eficiência da rota de síntese utilizando o agente polimerizador com temperatura de calcinação de 1000 °C na produção das amostras dopadas com os íons Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

4.1.3 Difração de Raios X do $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4\text{:Ln}_{0,01}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} ou Tb^{3+})

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 é possível observar os espectros de DRX das amostras produzidas com mudança estequiométrica na concentração de Lítio e dopadas com Cério, Európio e Térbio, respectivamente. Todas as amostras foram produzidas com glicose e calcinadas com temperatura de 1000 °C.

Todas as amostras apresentam boa concordância com o padrão JCPDS N°. 14-0202 o que indica que a rota de síntese Sol-gel é eficiente para a produção de materiais dopados com estes íons Lantanídeos. Como pode ser verificado, a presença dos íons Cério, Európio ou Térbio não afetam a estrutura cristalina a ponto de modificar o padrão de DRX.

O aumento da concentração de Lítio não acarretou mudanças significativas na estrutura cristalina. Este efeito pode ser atribuído ao seu tamanho, ou seja, de acordo com a Tabela 2.1, o Li^+ apresenta um dos menores valores de raio iônico, consequentemente, a sua presença acarreta uma menor deformação estrutural quando comparados aos demais. O excesso de Lítio pode propiciar a formação de interstícios, promovendo a compensação de deficiência de carga na estrutura [125].

As amostras produzidas com deficiência de Li^+ não apresentam estrutura cristalina semelhante às amostras produzidas com excesso de Li^+ , logo, não estão em conformidade com o padrão JCPDS N°. 14-0202. Uma vez promovida à redução do Li^+ , o sistema fica favorável à formação de compostos formados por Sr, P e O, o que pode ser notado pelas Figuras contidas no Apêndice 7.2.1 desta dissertação. Com a redução do Li^+ a fase predominante a ser formada é o $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, ICSD código: 01-085-0502.

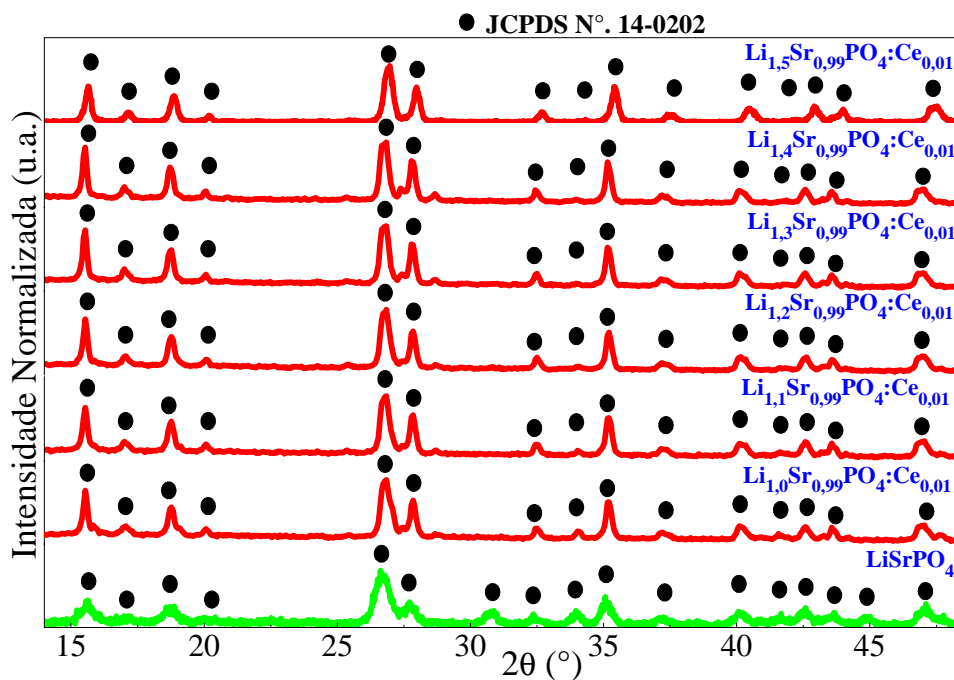


Figura 4.7: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Ce^{3+} .

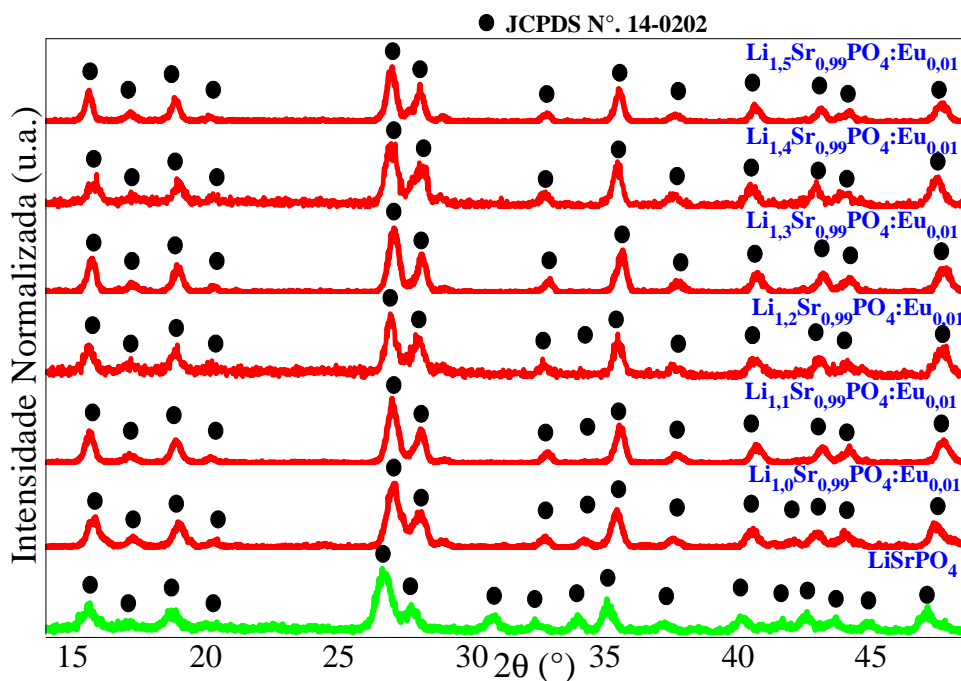


Figura 4.8: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Eu^{3+} .

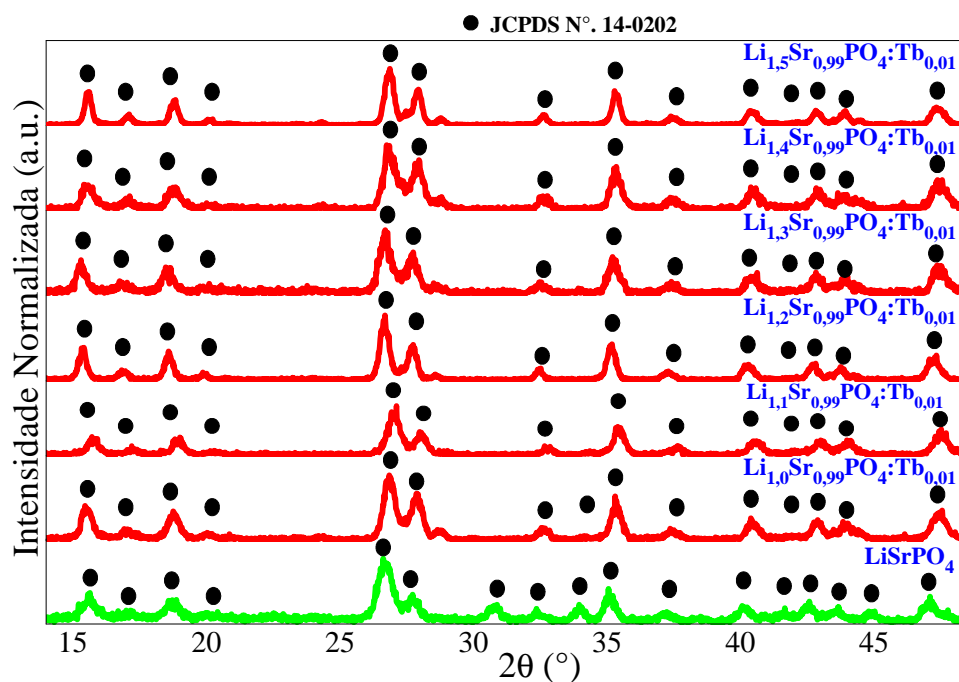


Figura 4.9: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Tb^{3+} .

Assim como para o íon Európio, os dopantes Cério e Térbio apresentam maior probabilidade de ocupar os sítios de Estrôncio na célula unitária. Através da Figura 4.10 é possível observar que a razão entre o raio iônico do íon da matriz (I. M.) pelo íon dopante (I. D.) torna-se mais próximo de 1 para o átomo de Estrôncio, logo, sua inserção nesse sítio provoca uma menor deformação estrutural e conseqüentemente uma menor energia para que os dopantes sejam introduzidos na estrutura cristalina.

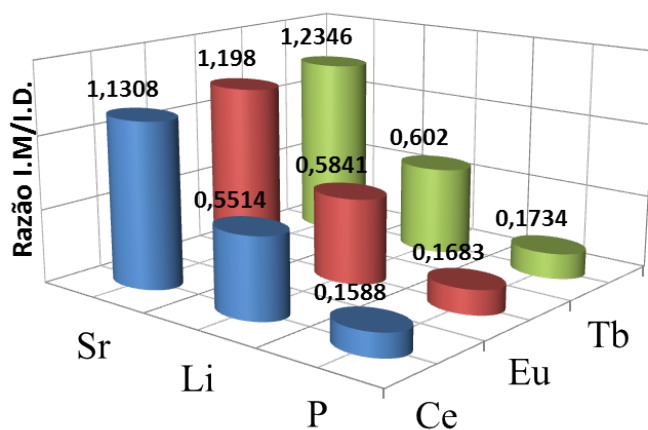


Figura 4.10: Razão entre o raio iônico do íon da matriz (I. M.) pelo íon dopante (I. D.).

O tamanho médio do cristalito das amostras dopadas pode ser verificado na Tabela 4.1. Todas as amostras apresentam dimensões nanométricas, com cristalito médio variando de 21 nm a 46 nm, indicando que a rota de síntese Sol-gel para estes dopantes é eficiente na produção de nanopartículas. As amostras que contém o íon Ce^{3+} como dopante possuem tamanhos de cristalito superiores às amostras dopadas com Eu^{3+} e Tb^{3+} , o que pode está relacionado com o tamanho do raio iônico do átomo de Cério, uma vez que este é maior em comparação aos demais Lantanídeos utilizados (Tabela 2.3).

A variação do tamanho do cristalito não possui uma mudança linear em função da variação da concentração de Li^+ , no entanto, a diferença de tamanho entre os cristalitos para um determinado íon é pequena, o que leva a concluir que a variação da concentração de Li^+ não afeta de forma significativa no tamanho médio do cristalito das amostras dopadas.

Tabela 4.1: Tamanho médio do cristalito das amostras dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . (C. M. = Cristalito Médio)

Amostra	C. M. nm	Amostra	C. M. nm	Amostra	C. M. nm
$Li_{1,0}Sr_{0,99}PO_4 : Ce_{0,01}$	47	$Li_{1,0}Sr_{0,99}PO_4 : Eu_{0,01}$	17	$Li_{1,0}Sr_{0,99}PO_4 : Tb_{0,01}$	19
$Li_{1,1}Sr_{0,99}PO_4 : Ce_{0,01}$	44	$Li_{1,1}Sr_{0,99}PO_4 : Eu_{0,01}$	23	$Li_{1,1}Sr_{0,99}PO_4 : Tb_{0,01}$	18
$Li_{1,2}Sr_{0,99}PO_4 : Ce_{0,01}$	45	$Li_{1,2}Sr_{0,99}PO_4 : Eu_{0,01}$	20	$Li_{1,2}Sr_{0,99}PO_4 : Tb_{0,01}$	27
$Li_{1,3}Sr_{0,99}PO_4 : Ce_{0,01}$	49	$Li_{1,3}Sr_{0,99}PO_4 : Eu_{0,01}$	24	$Li_{1,3}Sr_{0,99}PO_4 : Tb_{0,01}$	30
$Li_{1,4}Sr_{0,99}PO_4 : Ce_{0,01}$	46	$Li_{1,4}Sr_{0,99}PO_4 : Eu_{0,01}$	17	$Li_{1,4}Sr_{0,99}PO_4 : Tb_{0,01}$	20
$Li_{1,5}Sr_{0,99}PO_4 : Ce_{0,01}$	42	$Li_{1,5}Sr_{0,99}PO_4 : Eu_{0,01}$	27	$Li_{1,5}Sr_{0,99}PO_4 : Tb_{0,01}$	29
Cristalito Médio	46	Cristalito Médio	21	Cristalito Médio	24

4.2 Caracterização Óptica

4.2.1 Fotoluminescência

Como citado na seção 2.7, a técnica de fotoluminescência permite extrair informações através das respostas luminescentes das amostras excitadas com radiação eletromagnética, cujas energias variam desde o ultravioleta até o infravermelho. As amostras estudadas no presente trabalho foram submetidas à técnica de fotoluminescência em temperatura ambiente e com o controle de massa para evitar a influência da quantidade de amostra na intensidade luminescente obtidas.

4.2.2 Influência da Síntese na Fotoluminescência do Eu^{3+}

Foi discutido na seção 4.1.2 a influência da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais das amostras produzidas com ou sem o uso do agente polimerizador na rota de síntese. Esta seção destina-se estudar a influência da rota de síntese nas propriedades luminescentes do Eu^{3+} . As propriedades ópticas das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação da concentração de Li^+ serão discutidas com mais detalhes na seção 4.2.4.

A Figura 4.11 contém os espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas. Utilizando glicose na síntese, é possível notar que a amostra calcinada com temperatura a 1000°C apresenta uma emissão superior às demais amostras. Também é possível notar um comportamento afim para as amostras calcinadas com temperatura de 900°C e 1000°C , ou seja, ambas apresentam picos que indicam a existência de apenas um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} [126, 127]. O espectro de emissão da amostra calcinada a 1100°C contém picos superiores à degenerescência¹ da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, indicando que o aumento da temperatura modifica a simetria local ao redor do íon Eu^{3+} , ou seja, é possível que íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente com mais de uma simetria local ao seu redor [128].

¹A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é triplamente degenerada, ou seja, seus espectros de emissão podem apresentar até três picos de emissão decorrente de sua degenerescência.

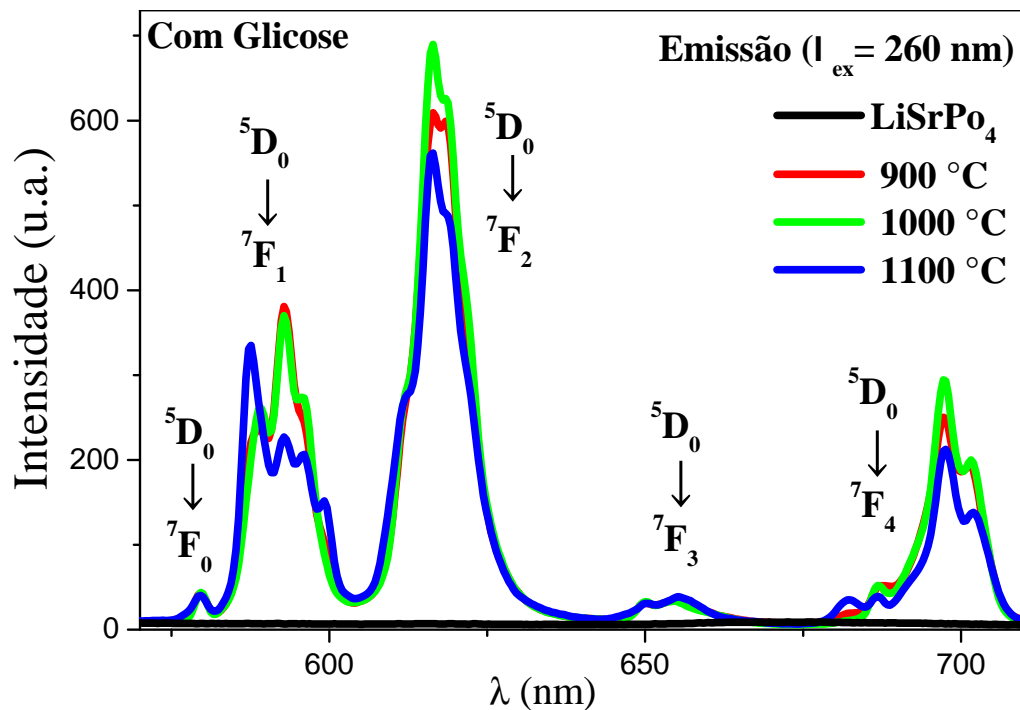


Figura 4.11: Espectros de emissão das amostras sintetizadas com glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.

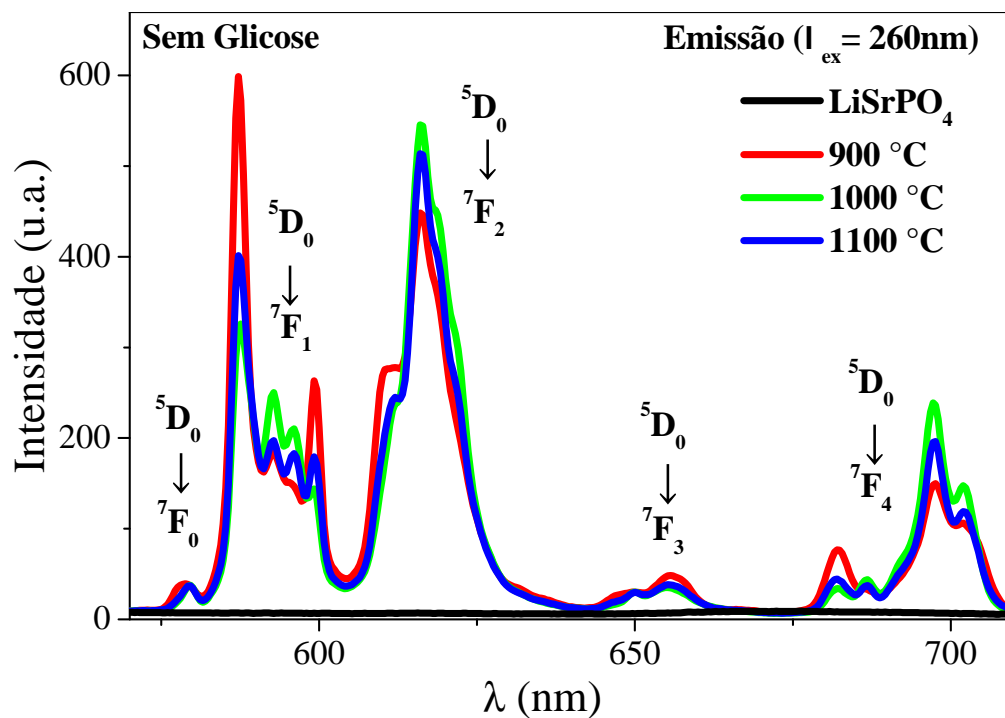


Figura 4.12: Espectros de emissão das amostras sintetizadas sem glicose, dopadas com Eu^{3+} e calcinadas com diferentes temperaturas.

Mesmo reduzindo a presença da fase espúria a zero na amostra calcinado a 1100 °C com glicose, é possível notar a diminuição de sua intensidade luminescente quando comparado com as demais amostras, logo, mesmo presente na amostra calcinada em 1000 °C, a fase espúria não afeta as respostas luminescentes a ponto de reduzir a intensidade de emissão quando comparada as demais amostras. . Tomando como referência a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que é a mais sensível ao ambiente químico, é possível constatar através da Figura 4.13 que a intensidade luminescente das amostras sintetizadas com glicose está diretamente relacionada ao tamanho médio das partículas, uma vez que o padrão de intensidade segue mesmo padrão de tamanho médio de partícula (Figura 4.6) em função da temperatura de calcinação.

Na Figura 4.12 é possível notar a presença de picos superiores à degenerescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em todas as amostras, indicando que a rota de síntese sem a utilização de glicose torna possível a formação de mais de uma simetria ao redor do íon Eu^{3+} . As amostras calcinadas em 1000 °C possuem intensidade luminescente acima das demais amostras, a menos por um pico localizado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ da amostra calcinada a 900 °C, indicando que na amostra calcinada a 900 °C o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente com centro de inversão [136].

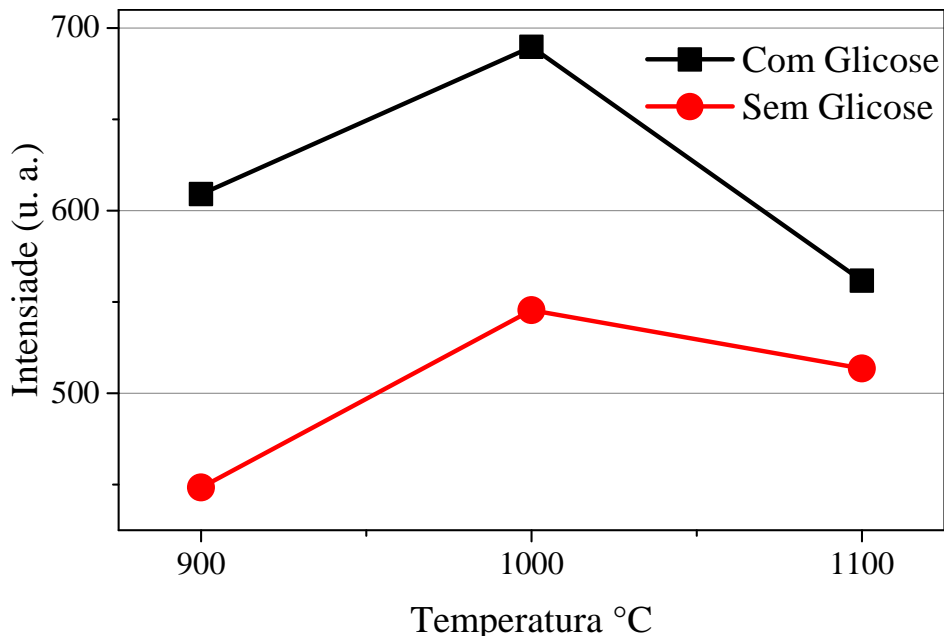


Figura 4.13: Intensidade de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , sintetizadas com e sem glicose e calcinadas com diferentes temperaturas.

Com base na Figura 4.13, quando comparada as intensidades luminescentes das amostras produzidas com e sem glicose, é perceptível que as amostras calcinadas com glicose apresentam intensidade luminescente superior às amostras sintetizadas sem glicose. Estas intensidades luminescentes podem estar diretamente relacionadas com o tamanho médio das partículas destas amostras e a utilização do agente polimerizador na rota de síntese. Trabalhos de Weili [121] e Tsai [127] também apresentam resultados semelhantes ao estudar a influência da temperatura e da utilização de agente quelante nas propriedades luminescentes de outros compostos. Uma vez que a amostra calcinada a 1000 °C com glicose apresenta melhor resposta luminescente e não possibilita a formação de mais de uma simetria local ao redor do íon Eu^{3+} , foi determinado esta rota de síntese como a mais eficiente para produção das amostras com variação da concentração de Lítio e dopadas com os íons lantanídeos Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

4.2.3 Fotoluminescência do Ce^{3+}

Na Figura 4.14 é possível observar o espectro de excitação do $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$ ($1 \leq x \leq 1,5$), na qual é possível constatar bandas de excitação característica do íon Ce^{3+} [129] indicando que o íon foi satisfatoriamente introduzido na estrutura cristalina. É importante salientar que a amostra pura LiSrPO_4 não exibe regiões com bandas de excitação perceptíveis na Figura 4.14, atribuindo os mecanismos luminescentes a presença do íon Ce^{3+} na estrutura cristalina.

As duas bandas de excitação contidas da Figura 4.14 possuem máximo de intensidade localizada aproximadamente em 259 nm e 307 nm. Estas bandas largas de excitação referente à excitação do estado fundamental 4f para o estado excitado 5d do íon Ce^{3+} . Estas transições são atribuídas ao efeito do campo elétrico em resposta a radiação eletromagnética incida nas amostras [130]. A transição localizada em 307 nm apresenta maior grau de intensidade de excitação em comparação com a transição localizada em 259 nm. Com isto é possível determinar o comprimento de onda de excitação ótimo, ou seja, o comprimento de onda de excitação para medir um espectro de luminescência, que neste caso refere-se a maior intensidade de excitação obtida.

Como citado na seção 2.3.1, uma característica intrínseca do íon Ce^{3+} é de apresentar

espectros com bandas largas de excitação decorrente de transições permitidas por paridade. Uma vez que estas transições são permitidas, a influência do campo cristalino sobre os íons dopantes acarretam mudanças nas posições e na estrutura das bandas de excitação que estão fortemente relacionadas à matriz hospedeira e a rota de síntese na produção dos compostos.

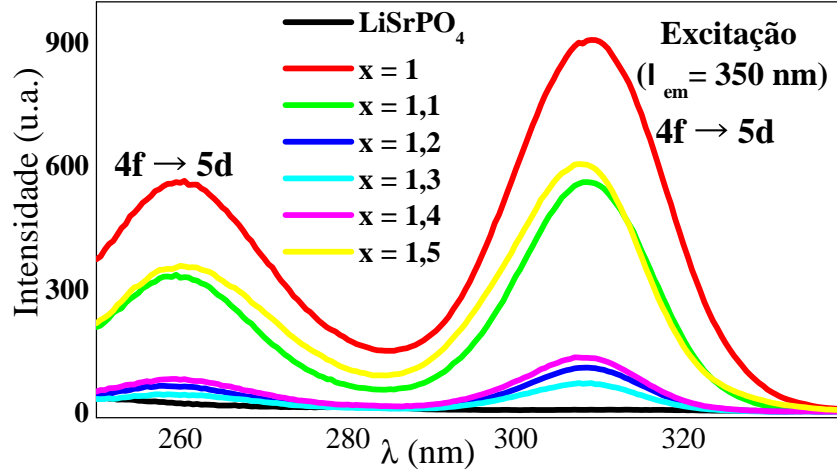


Figura 4.14: Espectros de excitação do composto $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$.

Trabalhos de *Pieterse* et al. [67] apresentam a influência do campo cristalino nas respostas luminescentes ao se utilizar diferentes compostos como matriz hospedeira para íons de Ce^{3+} . No entanto, trabalhos de *Zhang* et al. [33] tornaram possível a obtenção do composto estudado neste trabalho (LiSrPO_4) utilizando rota de síntese de reação de estado sólido convencional. É notável a diferença nas respostas luminescentes ao se comparar as duas rotas de síntese (rota de síntese Sol-gel e reação de estado sólido), ou seja, através da rota de síntese de reação do estado sólido de *Zhang* [33] uma única banda de excitação é notada na região de 300 nm a 330 nm devido à influência do campo cristalino sobre o íon dopante. Em contrapartida, o espectro de excitação do composto apresentado na Figura 4.14 apresenta duas bandas de excitação bem definidas, indicando a possibilidade de excitação em diferentes comprimentos de ondas, consequentemente, diferentes intensidades de emissão podem ser obtidas. São muitos os trabalhos que utilizam o íon Ce^{3+} como dopantes para a sensibilização de outros íons na mesma estrutura cristalina com o objetivo de produzir dispositivos emissores de luz branca, uma vez que as regiões de absorção do Ce^{3+} variam muito em função da matriz hospedeira utilizada [131, 132].

Na Figura 4.15 é possível observar os espectros normalizados de excitação (Figura

4.15-i) e o deslocamento detectado nas duas bandas de excitação (Figura 4.15-ii) para as amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$. Através de uma análise qualitativa e quantitativa é possível concluir que a mudança da estequiometria de Lítio na produção das amostras não acarretou em mudanças significativas ao compararmos as diferenças de intensidade das bandas de excitação presentes na Figura 4.15-i para cada amostra, a menos por uma mudança na posição dos baricentros das bandas 1 e 2. Com base nos deslocamentos apresentados na Figura 17-ii, é possível notar os desdobramentos de níveis eletrônicos referente à excitação do estado fundamental para o estado excitado causados pela influência do campo cristalino decorrente do aumento da concentração de Li^+ , logo, é possível supor que a banda 2 é menos influenciada pela variação do campo cristalino em comparação com a banda 1, uma vez que esta apresenta um deslocamento inferior e de menor desordem quando comparada com a banda 1.

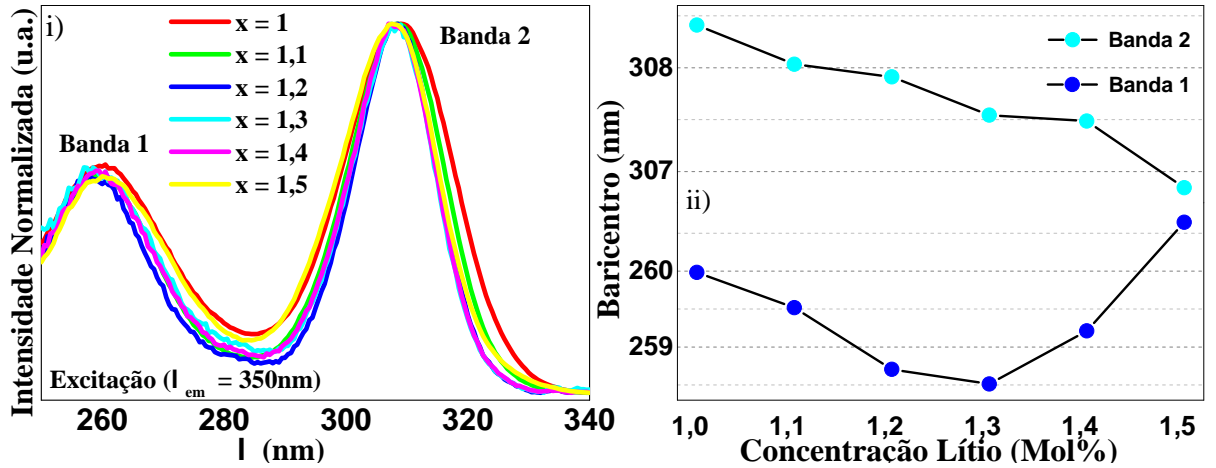


Figura 4.15: Intensidade normalizada de excitação (i) e deslocamento do baricentro (ii) das amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$.

Através do espectro de emissão contido na Figura 4.16 é possível verificar as bandas de emissão característica do Ce^{3+} [67]. É notável a diminuição da intensidade das bandas de emissão com o aumento da concentração de Lítio. Uma possível justificativa a este argumento é devido à introdução de íons de Li^+ na estrutura ocasionar uma maior deformação da rede cristalina impedindo que os mecanismos de transferência de energia sejam efetivados. A supressão desta diminuição ocorre para proporções maiores de Lítio (1,4 Mol% e 1,5 Mol%), ou seja, a intensidade luminescente é intensificada em comparação a demais concentrações.

Uma vez que o elétron encontra-se em seu estado excitado $5d$, este pode decair radiativamente para os estados $^2F_{5/2}$ ou $^2F_{7/2}$, já que \vec{J} só pode assumir dois valores para estes estados de menor energia. Como se trata de transições permitidas, as bandas de emissão são fortemente influenciadas pelo campo cristalino, apresentando formas e intensidades diferentes a depender da matriz hospedeira utilizada, principalmente pelo fato da proximidade destes estados fundamentais, que é da ordem de 2000 cm^{-1} . No presente trabalho, as transições radioativas $5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ e $5d^1 \rightarrow ^2F_{7/2}$ são detectáveis e razoavelmente bem definidas. Com um pico máximo centrado aproximadamente em 352 nm ($28.409,09\text{ cm}^{-1}$) e um pico menos intenso centrado aproximadamente em 328 nm ($30.487,80\text{ cm}^{-1}$), os espectros apresentam emissão característica na região do ultravioleta próximo, porém, devido a longa calda decorrente do decaimento de elétrons do estado $5d \rightarrow 4f$ [67], as amostras apresentam emissões na região do azul. Trabalhos de *McKittrick* et al. [68] atribuem esta cauda longa à emissão do Cério em diferentes sítios da matriz, uma vez que a emissão resultante de matrizes contendo íons de Ce^{3+} surge apenas do menor nível excitado $5d^1$, retirando a possibilidade da divisão do nível $5d$ pelo campo cristalino [33].

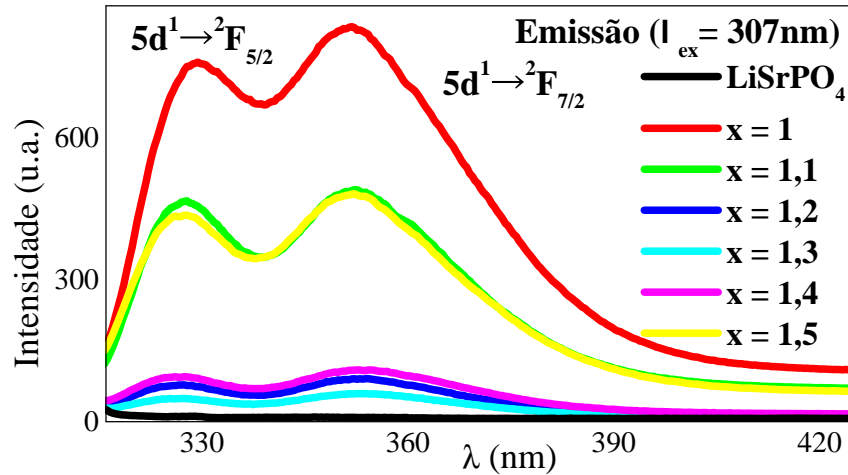


Figura 4.16: Espectros de emissão do composto $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$.

Em muitos trabalhos presentes na literatura, as amostras dopadas com Ce^{3+} apresentam emissão no visível, mais precisamente na região do azul ao verde [133–135]. As amostras dopadas com Ce^{3+} apresentadas neste trabalho exibem emissão na região do UV-próximo, tornando-as boas candidatas a sensibilização de materiais que apresentam centros de absorção nesta região, por exemplo, o Tb^{3+} e Mn^{2+} [33].

A Figura 4.17 contém a posição das coordenadas de cor para as emissões resultantes

das amostras dopadas com Cério apresentadas na Figura 4.16.

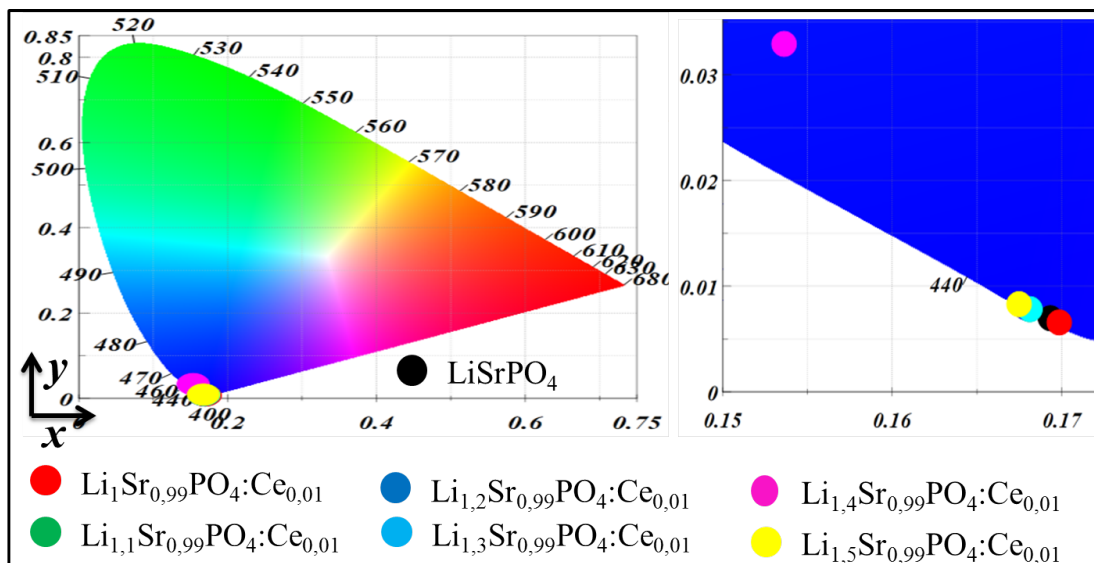


Figura 4.17: Coordenadas de cor para as amostras dopadas com Ce^{3+} .

Como pode ser verificada na Figura 4.17, a emissão resultante das amostras dopadas com Cério no espectro visível encontra-se na região do azul e a variação na estequiometria de Li^+ não acarretou mudanças significativas no comprimento de onda de emissão das amostras. Um único deslocamento foi detectado para a amostra $\text{Li}_{1,4}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$, que está em conformidade com o espectro normalizado de emissão na Figura 4.18, ou seja, uma vez que a posição das coordenadas de cor está diretamente relacionada com a emissão resultante, é possível constatar que para a amostra $\text{Li}_{1,4}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$ a cauda decorrente da emissão do Ce^{3+} apresenta uma maior intensidade quando comparadas com as demais amostras. Mesmo que de forma bem fraca (espectro de emissão da amostra pura em comparação com as dopadas com Cério), é possível constatar que para esse comprimento de onda de excitação ($\lambda_{ex} = 307 \text{ nm}$), a amostra pura apresenta uma emissão característica na região do azul.

A fim de estudar a influência do campo cristalino, foram verificados os espectros de emissão normalizados. Através dos gráficos contidos na Figura 4.18 é possível observar os espectros normalizados de emissão (Figura 4.18-i), o tamanho médio do cristalito (Figura 4.18-ii) e a diferença entre as intensidades (Figura 4.18-iii) detectada entre as duas bandas de emissão para as amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$. A diferença de intensidade foi obtida utilizando a equação 4.1.

$$D.I. = (5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}) - (5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}) \quad (4.1)$$

Em discordância com os espectros normalizados de excitação (Figura 4.15), os espectros de emissão apresentados na Figura 4.18-i demonstram variações de intensidade quando se comparam as duas bandas de emissão. Essas diferenças podem ser atribuídas à mudança na estrutura cristalina do LiSrPO_4 devido à variação na concentração de Lítio.

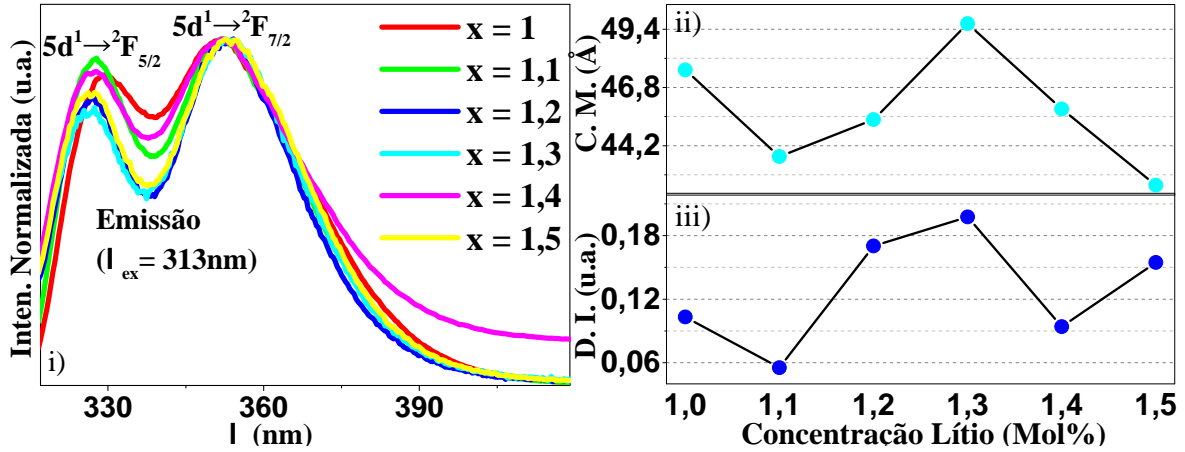


Figura 4.18: Espectros normalizado de emissão (Figura i), o tamanho médio do cristalito (Figura ii) e a diferença entre as intensidades (Figura iii) detectada nas duas bandas de emissão para as amostra $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$. (C. M, = Cristalito Médio, D. I. = Diferença de intensidade).

A diferença entre as intensidades dos picos de emissão $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ pode estar diretamente relacionado ao tamanho médio do cristalito, uma vez que as diferenças de intensidade seguem um mesmo padrão de desordem em comparação ao tamanho médio do cristalito, como pode ser verificado nas Figuras 4.18-ii e 4.18-iii. Para cristalitos menores, a probabilidade de decaimento para os dois estados com menor energia tendem a possuir um mesmo valor, uma vez que as intensidades aproximam-se de valores iguais. Para valores maiores de cristalitos, existe uma preferência de decaimento, ou seja, uma das transições é menos influenciada pelo campo cristalino.

Através dos gráficos contidos na Figura 4.19 é possível obter o deslocamento na posição do baricentro e a mudança da FWHM para as amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$ afim de conseguir informações sobre a influência do campo cristalino. Notou-se um comportamento

simétrico na posição do baricentro, ou seja, o aumento da concentração de Lítio induz um distanciamento na posição dos picos até uma concentração de 1,3 Mol%.

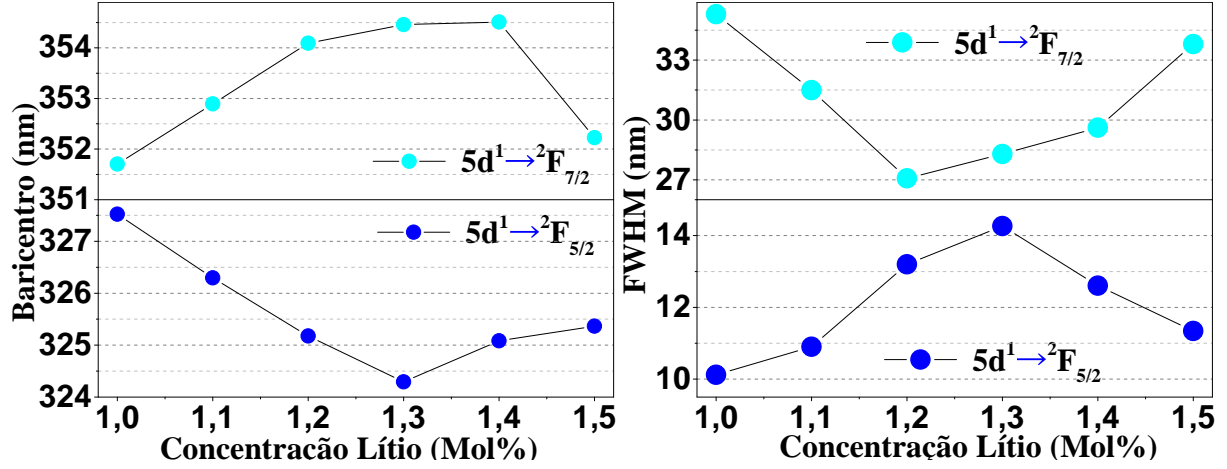


Figura 4.19: Mudança na posição do baricentro e na FWHM para as amostras $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Ce}_{0,01}$.

A transição do estado excitado $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ acarreta emissão de fótons com comprimento de onda menor à medida que a concentração de Lítio aumenta. Em contrapartida, a transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ promove a emissão de fótons com comprimento de onda maior à medida que a concentração de Lítio aumenta. À medida que a transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ sofre um deslocamento para a esquerda, a largura da banda de emissão torna-se maior devido à mudança na estrutura cristalina ocasionada pelo aumento de íons de Li^+ . O deslocamento sofrido pela transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ para a direita acarreta uma diminuição na largura da banda de emissão devido ao aumento da concentração de Lítio na estrutura.

Uma análise quantitativa mostra que a diferença na mudança da posição dos baricentros e da largura a meia altura é maior para a transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$, tornando possível supor que esta transição sofre mais influência da mudança do campo cristalino quando comparado com a transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$. Ao comparar a Figura 4.16 com a Figura 4.19, é possível aferir uma analogia da intensidade de emissão com a mudança da posição do baricentro, ou seja, a variação da intensidade de emissão é inversamente proporcional ao deslocamento na posição do baricentro da transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$ e é diretamente proporcional ao deslocamento na posição do baricentro da transição $5d^1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$.

4.2.4 Fotoluminescência do Eu^{3+}

Na Figura 4.20 é possível observar os espectros de excitação para as amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio.

Os espectros de excitação contido na Figura 4.20 contém uma banda larga na região de 200 nm a 300 nm decorrente da transferência de carga (T. C.) entre os íons dopantes e átomos de Oxigênio. De acordo com trabalhos de *Yang et al.* [40], estas interações európio-oxigênio são decorrentes da transferência de elétrons de um orbital 2p do átomo de Oxigênio para um orbital 4f do Európio, logo são transições permitidas por regra de seleção. Esta transferência de energia é ocasionada devida à influência do íon dopante na estrutura cristalina, ou seja, sua presença deforma a simetria local favorecendo o processo de transferência de energia. Ao analisar a mudança na intensidade da banda de transferência de carga é possível ver o aumento da concentração de Lítio contribuir para o aumento da intensidade referente a esta banda, consequentemente, uma maior transferência de carga entre Oxigênio-Európio.

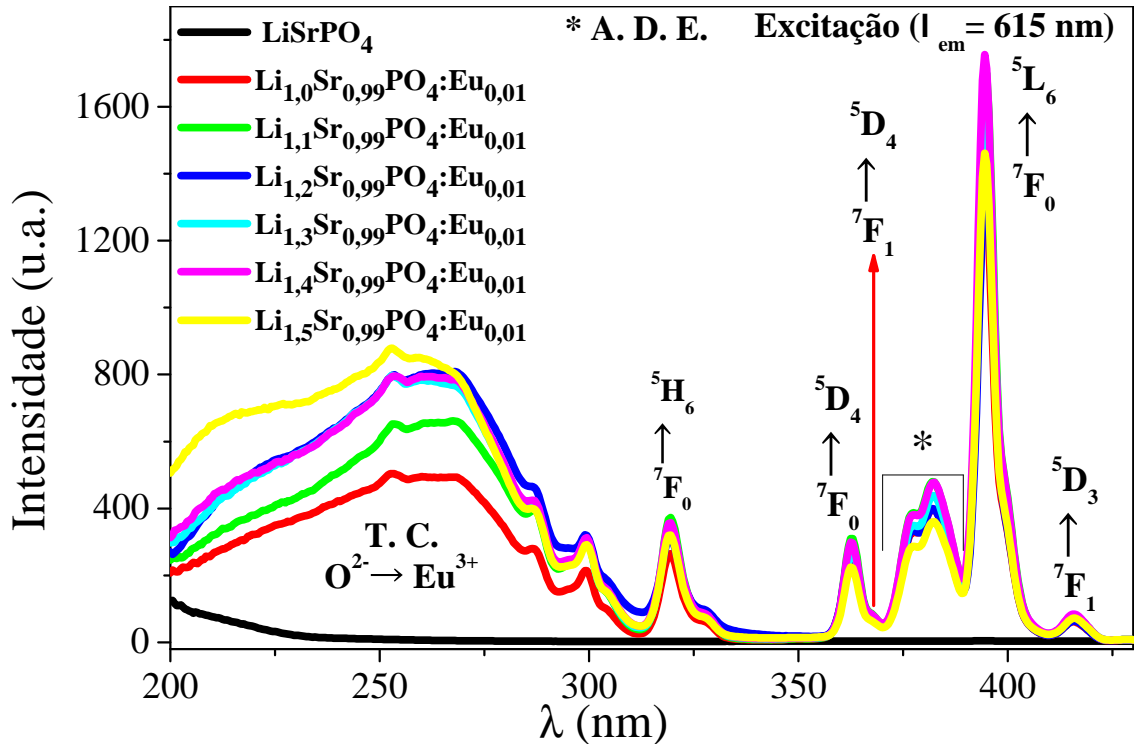


Figura 4.20: Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio. T. C. = Transferência de Carga. A. D. E. = Alta Densidade de Estados.

Da mesma forma que a presença do íon Eu^{3+} distorce a simetria local, o aumento da concentração de Lítio acarreta uma maior quebra de simetria na estrutura cristalina, favorecendo o processo de transferência de carga. Uma vez que a intensidade da banda de excitação devido à transferência de carga aumenta com a concentração de Lítio, esta pode ser útil para sensibilizar a luminescência das amostras dopadas com Eu^{3+} , uma vez que o processo de transferência de carga pode atuar como antena para absorver a radiação incidente e transferir a energia de excitação para o íon Eu^{3+} .

Os picos estreitos observados na Figura 4.20 estão localizados aproximadamente em 319 nm, 362 nm, 367 nm, 394 nm e 415 nm decorrentes de transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon Eu^{3+} na matriz hospedeira e são relacionados às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, respectivamente. Estas transições ocorrem devido à influência de dipolo elétrico, ou seja, interação entre um dipolo elétrico presente na matriz e um dipolo elétrico induzido no íon [136]. É possível constatar que as transições a partir do nível ${}^7\text{F}_1$ são mais fracas em comparação com as transições do nível ${}^7\text{F}_0$ devido ao povoamento dos níveis em temperatura ambiente. Em temperatura ambiente, 35% dos elétrons estão povoando o nível ${}^7\text{F}_1$, enquanto que 65% estão povoando o estado ${}^7\text{F}_0$ [137].

Existem ainda os picos de excitação localizados na região de 370 nm a 385 nm (A.D.E.)², que são decorrentes de várias transições com diferença de energia muito baixa. Estas bandas são formadas pela contribuição de muitos níveis $({}^{2S+1})\text{L}$, o que torna difícil atribuir os termos espectroscópicos $({}^{2S+1})\text{L}_J$ de forma segura. Estes estados de energia referem-se às transições do estado fundamental ou de estados menos energéticos para os níveis ${}^5\text{L}_7$, ${}^5\text{L}_8$ e ${}^5\text{G}_J$ ($J = 2, 3, 4, 5, 6$) [137].

Dentre as transições mais intensas, a resultante de transferência de carga e a transição eletrônica localizada em 394 nm (ocasionada por dipolo elétrico) apresentam maiores valores de intensidade e serão fonte de estudo a fim de determinar qual mecanismo torna-se mais eficiente na excitação destas amostras para obtenção das respostas luminescentes.

Nas Figuras 4.21 e 4.22 é possível observar os espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} , produzidas com variação estequiométrica de Lítio e excitadas com comprimento de onda de excitação de 260 nm e 394 nm, respectivamente.

²A.D.E. = Alta Densidade de Estados

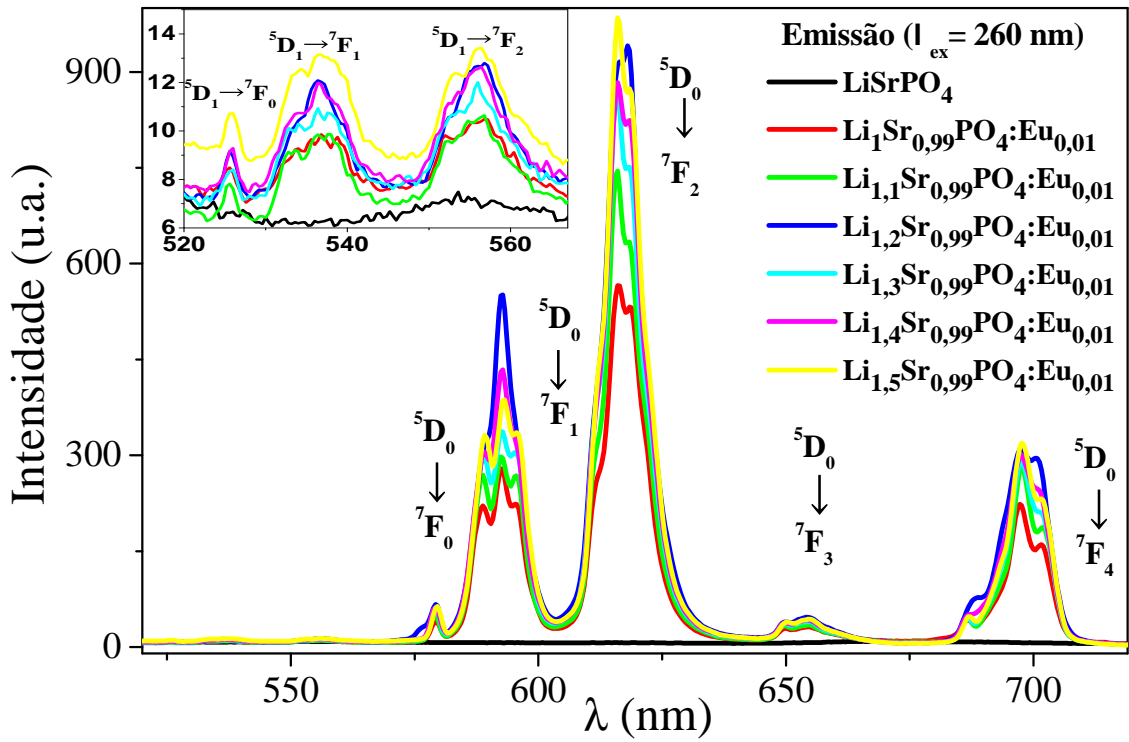


Figura 4.21: Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio.

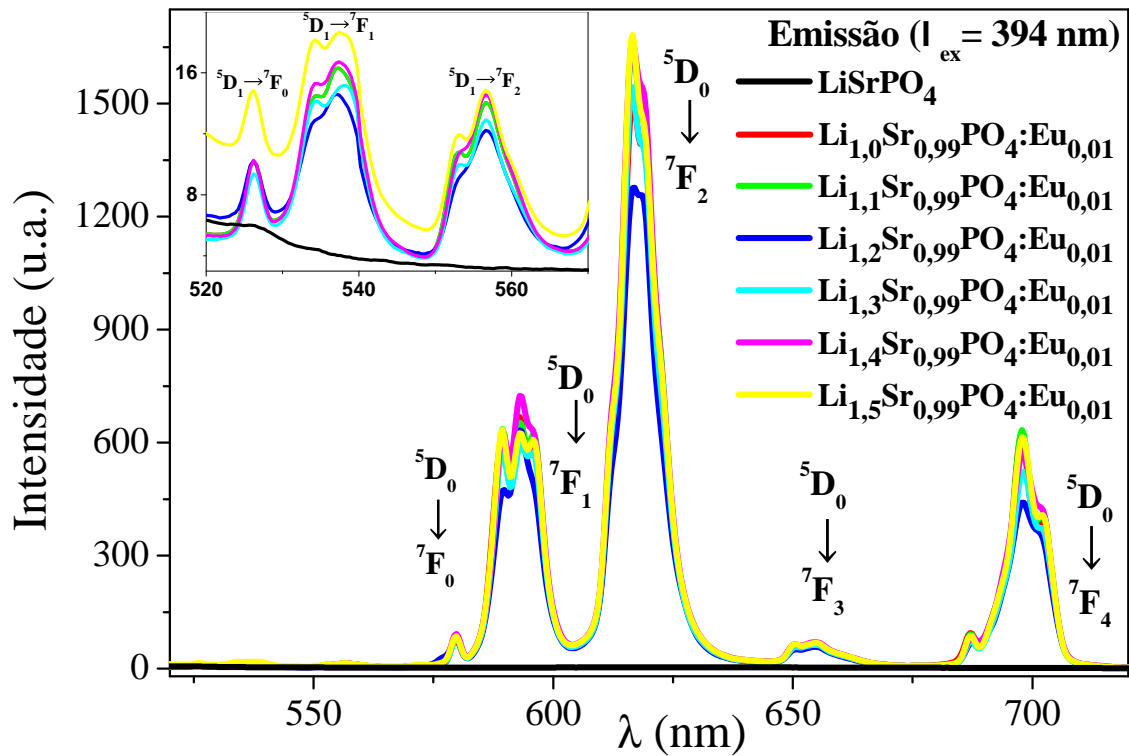


Figura 4.22: Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e produzidas com variação na concentração de Lítio.

Ambas as Figuras 4.21 e 4.22 apresentam transições características de emissão do íon Eu^{3+} cujas posições aproximadas estão descritos na Tabela 2.4. Em ambas as Figuras, a transição mais intensa é a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, seguida da ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Estas transições e as demais serão discutidas com mais detalhes nos próximos parágrafos.

Excitando na região de transferência de carga (T. C.) ($\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$) é possível notar uma correlação entre a intensidade luminescente e o aumento na concentração de Lítio, ou seja, a intensidade luminescente aumenta com o incremento da concentração de Lítio nas amostras, o que não é observado quando se utiliza excitação direta da transição eletrônica ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ($\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$). É possível concluir que o processo de transferência de carga é mais influenciado pela mudança química na estrutura cristalina, ou seja, o aumento da concentração de Lítio favorece a transferência de energia ocasionada pelo processo T. C. A desordem na intensidade luminescente quando excitado com $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ pode ser atribuído ao grande número de mistura de estados ocasionada pelas transições intraconfiguracionais 4f-4f.

Quando excitado com $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$, as amostras apresentam uma melhor resposta luminescente se comparadas com a excitação utilizando T. C. Com base nas áreas dos picos e na intensidade máxima de emissão, foi calculado que o aumento na intensidade de emissão é da ordem de 60%, o que pode estar diretamente associada a um maior povoamento dos estados mais energéticos 4f, referente à excitação direta da transição eletrônica ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$. Trabalhos de *Ling et al.* [137] apresentam resultados semelhantes ao comparar os dois mecanismos de excitação, porém, utilizando outros hospedeiros como ligante para o íon Eu^{3+} . Através dos gráficos contidos no Apêndice 7.2.2 é possível observar de forma qualitativa a diferença na intensidade de emissão das amostras quando excitado com diferentes comprimentos de onda de excitação, ou seja, $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 350 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

Como mencionado na seção 2.3.2, a posição dos picos nos espectros de emissão devido ao íon Eu^{3+} não muda de forma significativa quando introduzido em diferentes matrizes hospedeiras. As posições dos picos (λ com maior intensidade) observados de forma similar nas Figuras 4.21 e 4.22 podem ser obtidas através da Tabela 4.2. É possível observar que os dois mecanismos de excitação (transferência de carga e excitação na transição intraconfiguracional ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) não influenciam na posição da intensidade máxima de

emissão das amostras. O mesmo fenômeno também pode ser generalizado para a mudança na concentração de Li^+ , ou seja, o aumento da concentração de Lítio não modifica a posição dos picos de emissão das amostras.

Tabela 4.2: Posição das transições em seu ponto de maior intensidade.

Transição	$\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$	$\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	579,8 nm	579,2 nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	592,3 nm	592,6 nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	592,3 nm	592,6 nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	616,6 nm	616,3 nm
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	697,8 nm	697,4 nm
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	556,6 nm	556,4 nm
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	537,4 nm	537,8 nm
$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	526,2 nm	525,6 nm

Como consta na Tabela 2.4, somente as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são decorrentes de transições ocasionadas por dipolo magnético, ou seja, uma interação do íon Eu^{3+} com a componente do campo magnético da luz através de um dipolo magnético. As demais transições surgem devido à interação do íon Lantanídeo com o vetor campo elétrico através de um dipolo elétrico presente na estrutura cristalina [136].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é fortemente proibida por regra de seleção, uma vez que ocorre entre estados não degenerado. No entanto, é possível constatar esta transição nos espectros de emissão das Figuras 4.21 e 4.22. Alguns autores atribuem essa constatação devida à mistura de \vec{J} ou à mistura de transferência de carga nas funções de onda da configuração $4f^6$, uma vez que a sua presença depende fortemente do material utilizado [138–140]. É possível constatar a existência de somente um pico de emissão centrado na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indicando que somente uma simetria local está sendo ocupada pelo íon dopante.

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é triplamente degenerada, ou seja, o estado $^7\text{F}_1$ apresenta desdobramento de níveis. Estas transições comportam-se de forma similar mesmo modificando a estrutura cristalina ao introduzir uma maior proporção de Lítio, de modo a

efetivar o que foi mencionado na seção 2.3.2, ou seja, esta transição é pouco influenciada pelo ambiente químico. Todavia, mesmo sendo pouco influenciada pela mudança do campo cristalino, a excitação utilizando o mecanismo de transferência de carga possibilita uma transferência de energia mais eficiente quando comparada com excitação na transição intraconfiguracional, ou seja, a intensidade luminescente aumenta com o incremento da concentração de Lítio. Através da Figura 4.23 é possível observar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ excitada em $\lambda_{ex} = 260$ nm e $\lambda_{ex} = 394$ nm das amostras $Li_xSr_{0,99}PO_4:Eu_{0,01}$. É possível notar em ambos os gráficos da Figura 4.23 os desdobramentos de níveis do estado 7F_1 ao constatar as três bandas de emissão centradas na região da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

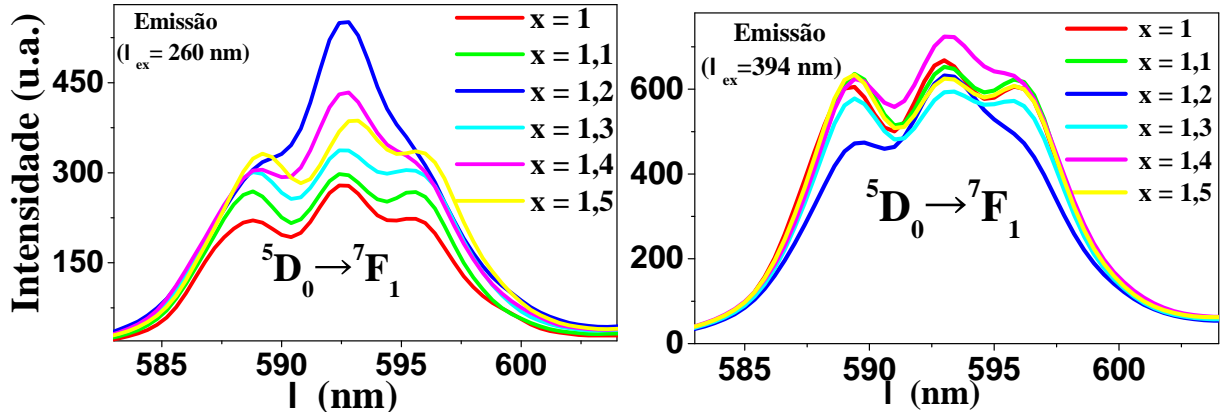


Figura 4.23: Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para diferentes excitações nos compostos $Li_xSr_{0,99}PO_4:Eu_{0,01}$.

Através da Figura 4.23 é possível constatar a influência da energia de excitação sobre a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, ou seja, quando excitada em $\lambda_{ex} = 394$ nm o caráter predominante desta transição é preservado, de modo a não ocorrer mudanças significativas em suas intensidades, o que não é observado quando excitado com $\lambda_{ex} = 260$ nm. Esta invariância significativa na intensidade possibilita utilizar esta transição como parâmetro de estudo para as demais transições. A percepção das três componentes da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ possibilita inferir que o íon Eu^{3+} encontra-se em um sítio de baixa simetria [136].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é notada como sendo a mais intensa nas Figuras 4.21 e 4.22. Esta transição é fortemente influenciada pelo campo cristalino e seu surgimento é devido a dipolo elétrico forçado. Através da Figura 4.24 é possível observar a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ excitada em $\lambda_{ex} = 260$ nm e $\lambda_{ex} = 394$ nm das amostras $Li_xSr_{0,99}PO_4:Eu_{0,01}$.

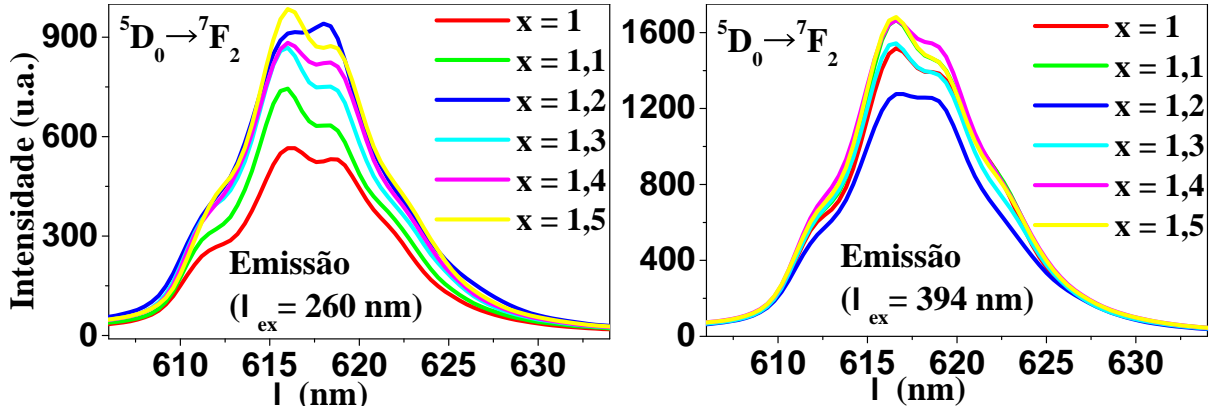


Figura 4.24: Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para diferentes excitações nos compostos $\text{Li}_x\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$.

Quando excitada com $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$ é possível notar a forte dependência da emissão com o aumento da concentração de Lítio, ou seja, a intensidade desta emissão aumenta com o aumento da concentração de Li^+ . O incremento de Li^+ na estrutura cristalina distorce a simetria ao redor do íon Eu^{3+} favorecendo a transferência de energia para este íon, de modo a propiciar uma intensidade luminescente mais significativa. Trabalhos de *Richarson* [141] atribui esta forte intensidade a baixa simetria que o íon Eu^{3+} ocupa em alguns compostos. Uma vez que $\vec{J} = 2$, esta transição apresenta cinco possíveis desdobramentos de níveis, no entanto, diferente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não é possível observar de forma clara todos os desdobramentos do nível 7F_2 . A fim de identificar estes desdobramentos foram realizados de-convoluções nesta transição. No Apêndice 7.2.3 contém as de-convoluções para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras dopadas com Eu^{3+} .

A razão hipersensível $R(2/1) ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ revela fortemente a significância física da simetria entre o íon Eu^{3+} e seus vizinhos mais próximos. O valor mais alto de $R(2/1)$ indica uma maior assimetria, porém, um menor valor de $R(2/1)$ indica uma maior simetria local em torno do íon Eu^{3+} [142]. A razão R foi obtida através das áreas das transições referente a cada amostra. Através da Figura 4.25 é possível obter a relação do fator $R(2/1)$ para as amostras dopadas com Eu^{3+} e excitadas com diferentes comprimentos de onda de excitação.

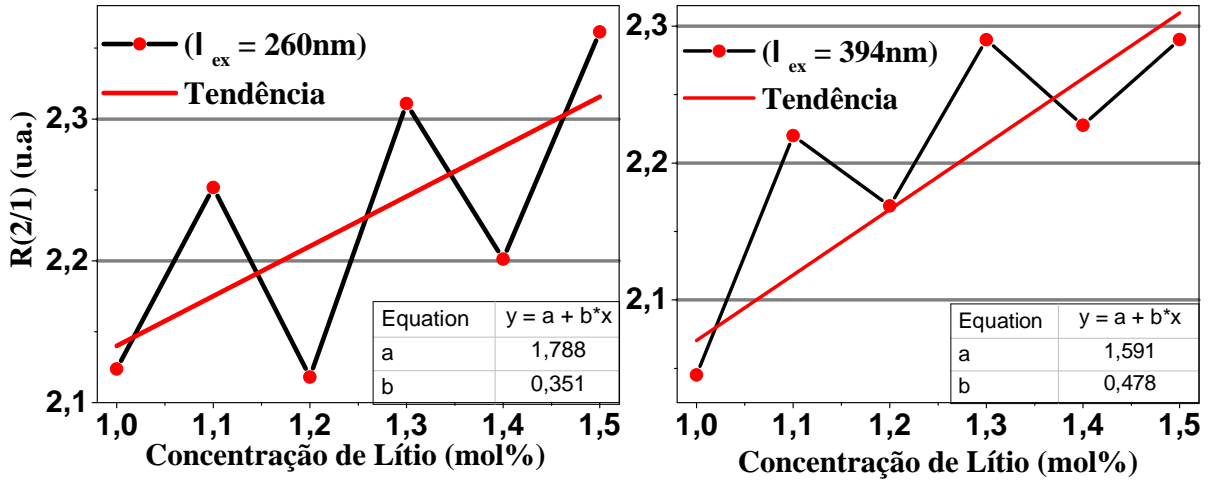


Figura 4.25: Fator de simetria do Eu^{3+} para as amostras produzidas com variação na concentração de Lítio.

É possível notar através dos gráficos da Figura 4.25 um comportamento semelhante ao analisar o fator $R(2/1)$, ou seja, há um aumento da razão $R(2/1)$ com o incremento da concentração de Lítio mesmo utilizando diferentes comprimentos de onda de excitação. Uma vez que $R(2/1)$ aumenta com a concentração de Lítio, é possível inferir que o aumento da concentração de Li^+ favorece a formação de uma menor simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Esta diminuição da simetria está diretamente relacionada com o aumento da intensidade luminescente, concordando com trabalhos já apresentados na literatura [136, 141].

A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ apresenta-se de forma muito fraca, que é uma característica comum desta transição na matriz hospedeira LiSrPO_4 dopada com Eu^{3+} [32, 40]. Esta transição é proibida por regra de seleção e sua intensidade nos compostos apresentados neste trabalho é cerca de 95% menor que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ exibe uma banda de emissão com intensidade da mesma ordem que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, favorecendo uma emissão mais intensa na região do vermelho. Esta alta intensidade de emissão contribui para a confirmação da presença do íon Eu^{3+} em um sítio de baixa simetria. As demais transições, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresentadas nas Figuras 4.21 e 4.22 possuem intensidade muito baixa quando comparadas com as demais transições. Estas baixas intensidades podem ser atribuídas ao fato destas transições ocorrerem de um estado excitado mais energético comparada com as demais transições apresentadas anteriormente.

Através do gráfico contido nas Figuras 4.26 e 4.27 é possível observar a emissão re-

sultante das amostras dopadas com Eu^{3+} e excitadas com diferentes comprimentos de onda.

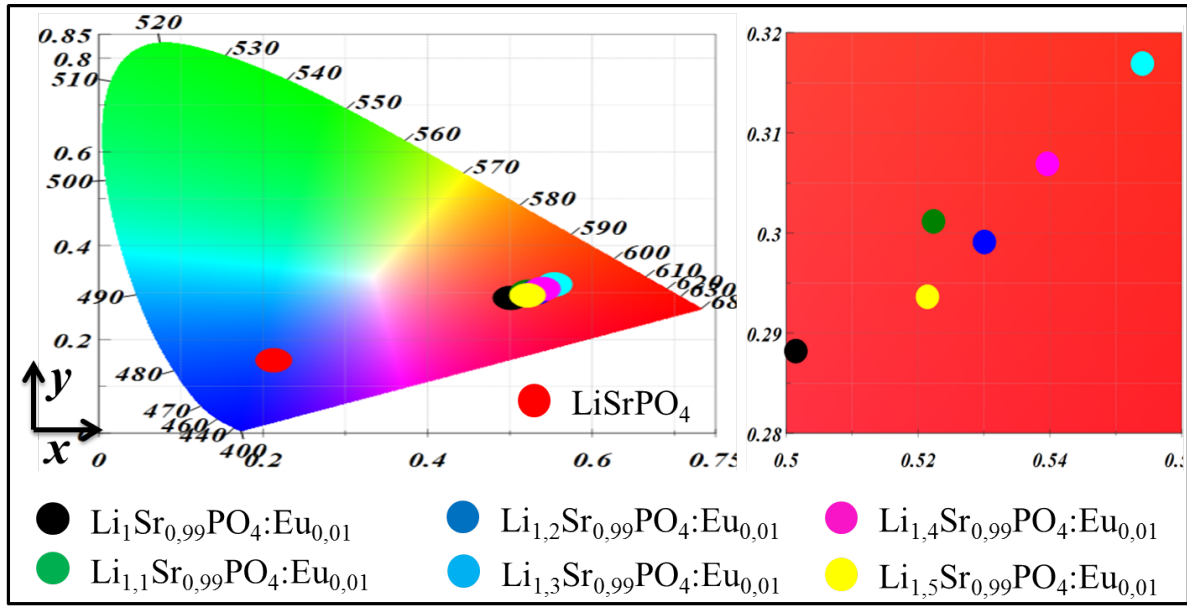


Figura 4.26: Gráfico de cor para as amostras excitada com $\lambda_{ex} = 260\text{nm}$ e dopadas com Eu^{3+} .

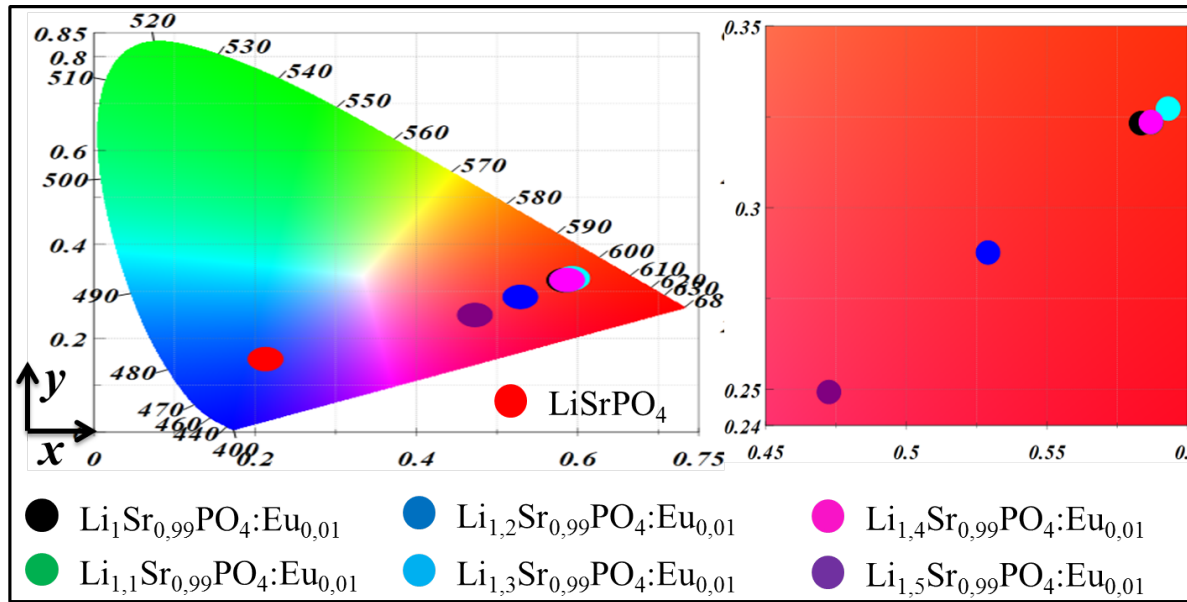


Figura 4.27: Gráfico de cor para as amostras excitada com $\lambda_{ex} = 394\text{nm}$ e dopadas com Eu^{3+} .

Para as amostras excitadas com $\lambda_{ex} = 394\text{ nm}$, é possível notar um deslocamento da posição da emissão resultante para as amostras com concentração de 1,2 mol% e 1,5 mol%.

O deslocamento na direção da região do azul está relacionado à banda larga de emissão na região de 400 nm a 450 nm que pode ser observado no gráfico normalizado de emissão no Apêndice 7.2.4.

A Tabela 4.3 contém as coordenadas das posições das emissões resultantes para as amostras dopadas com Eu^{3+} . Tomando como referência as amostras com concentração de Lítio de 1 mol%, 1,3 mol% e 1,4 mol%, uma vez que estas não possuem influência da banda larga localizada entre 400 nm a 450 nm, é possível constatar de modo quantitativo que a emissão utilizando $\lambda_{ex} = 394$ nm possuem valores da coordenada x superiores as das amostras excitadas com $\lambda_{ex} = 260$ nm. Estes valores superiores de x podem ser atribuídas as diferenças de intensidade entre os dois mecanismos de excitação, ou seja, os picos de emissão utilizando $\lambda_{ex} = 394$ nm apresentam intensidade superior a emissão utilizando $\lambda_{ex} = 260$ nm, confirmando a eficiência deste mecanismo de excitação quando utilizado para obtenção de luminóforos predominantes na região do vermelho.

Tabela 4.3: Posição das coordenadas de cor para amostras dopadas com Eu^{3+} .

Amostras	$\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$		$\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$	
	y	x	y	x
$\text{Li}_1\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$	0,2882	0,5015	0,3232	0,5853
$\text{Li}_{1,3}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$	0,3169	0,5540	0,3272	0,5931
$\text{Li}_{1,4}\text{Sr}_{0,99}\text{PO}_4:\text{Eu}_{0,01}$	0,3069	0,5396	0,3235	0,5870

4.2.5 Fotoluminescência do Tb^{3+}

Nas Figuras 4.28 e 4.29 é possível verificar os espectros de excitação das amostras dopadas com Tb^{3+} .

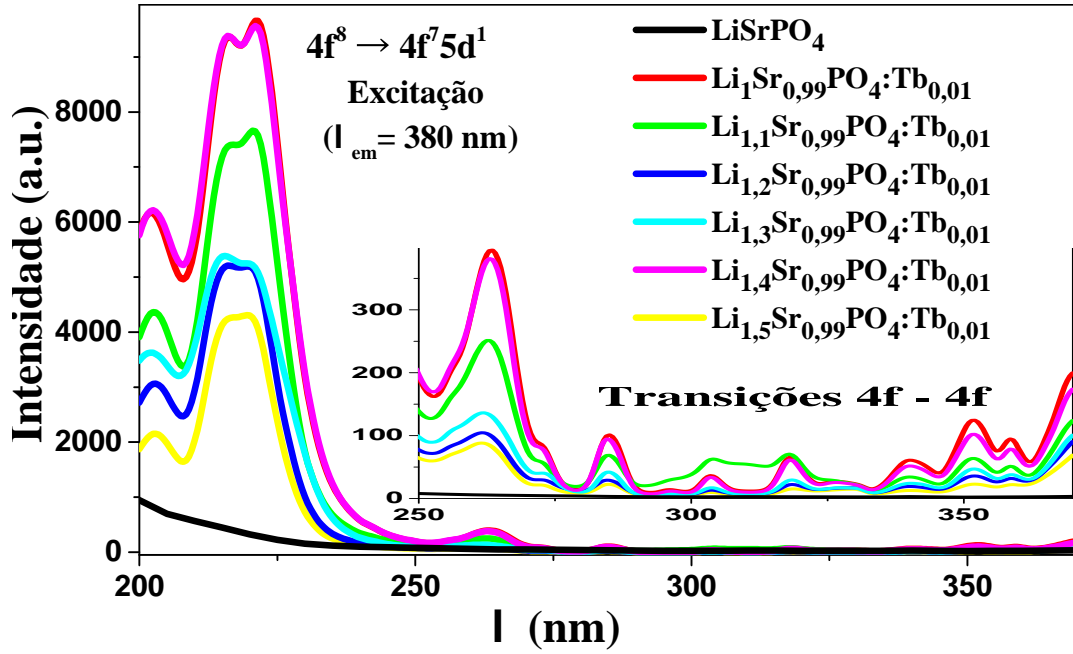


Figura 4.28: Espectro de excitação monitorado em 380 nm das amostras dopadas com Tb^{3+} .

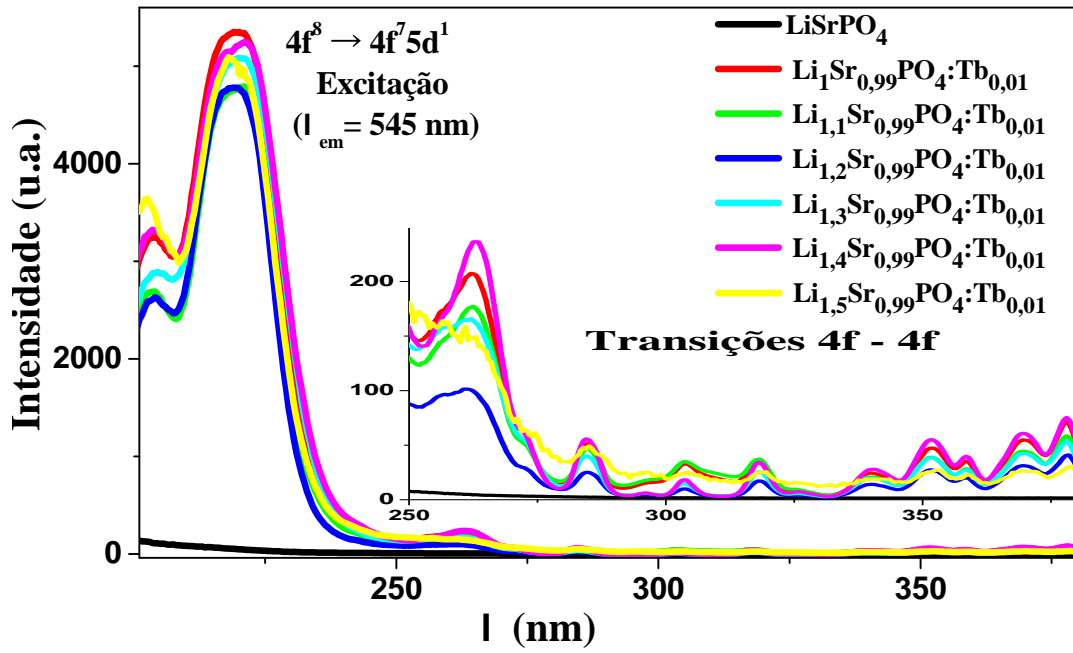


Figura 4.29: Espectro de excitação monitorado em 545 nm das amostras dopadas com Tb^{3+} .

Os espectros contidos nas figuras 4.28 e 4.29 apresentam de forma similar uma banda larga localizada entre 200 nm e 250 nm, respectivamente. Estas bandas largas podem ser atribuídas a uma transição do orbital 4f para o 5d no íon Tb^{3+} , uma vez que seu valor de energia encontra-se acima do limite dos estados excitados 4f do Tb^{3+} [143, 144]. Estas transições são ocasionadas por dipolos elétricos induzidos na matriz hospedeira, possibilitando a sensibilização o íon dopante. Como são transições permitidas por regra de paridade, estas bandas apresentam-se de forma intensa e com bandas largas. As demais transições localizadas entre 250 nm e 375 nm possuem baixa intensidade comparada com a transição 4f-5d, uma vez que são transições intraconfiguracionais 4f-4f e são proibidas por regra de seleção. Como pode ser observado na Figura 2.3, o íon Tb^{3+} apresenta uma gama significativa de estados excitados com diferença de energia muito baixa no nível 4f, dificultando a identificação das transições no intervalo de 250 nm a 375 nm.

A mudança no comprimento de onda utilizado para monitorar os espectros de excitação não acarreta mudanças significativas nos espectros, a menos pela intensidade das bandas de excitação. Uma possível explicação deste aumento na intensidade pode ser atribuída ao fato da distância entre o nível de energia $^5\text{D}_3$ ser maior que o nível $^5\text{D}_4$ quando comparado com o estado fundamental, logo, uma energia mais intensa é utilizada para monitorar os espectros de excitação. A distância entre o estado fundamental $^7\text{F}_6$ e o estado excitado $^5\text{D}_4$ é da ordem de 20.470 cm^{-1} (488 nm) e a distância entre o estado fundamental o estado excitado $^5\text{D}_3$ é da ordem de 26.256 cm^{-1} (380 nm) [145].

Quando monitorado com $\lambda_{em} = 380 \text{ nm}$ é possível notar uma relação de dependência entre a intensidade luminescente e o aumento a concentração de Li^+ . Há uma diminuição da banda de excitação com o acréscimo da concentração de Lítio. No entanto, quando monitorado com $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$, referente ao estado excitado $^5\text{D}_4$, as bandas de excitação não apresentam mudanças significativas quando a concentração de Li^+ é acrescentada. Uma vez que o aumento a concentração de Lítio propícia uma maior deformação local na estrutura cristalina, é possível inferir que a mudança estrutural provoca uma redução na energia transferida para o íon sensibilizador, consequentemente, menos elétrons são ejetados do estado fundamental para estados excitados.

A partir dos espectros de excitação é possível extrair as melhores condições para obter os espectros de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} . Através das Figuras 4.30 e 4.31

é possível observar os espectros de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} .

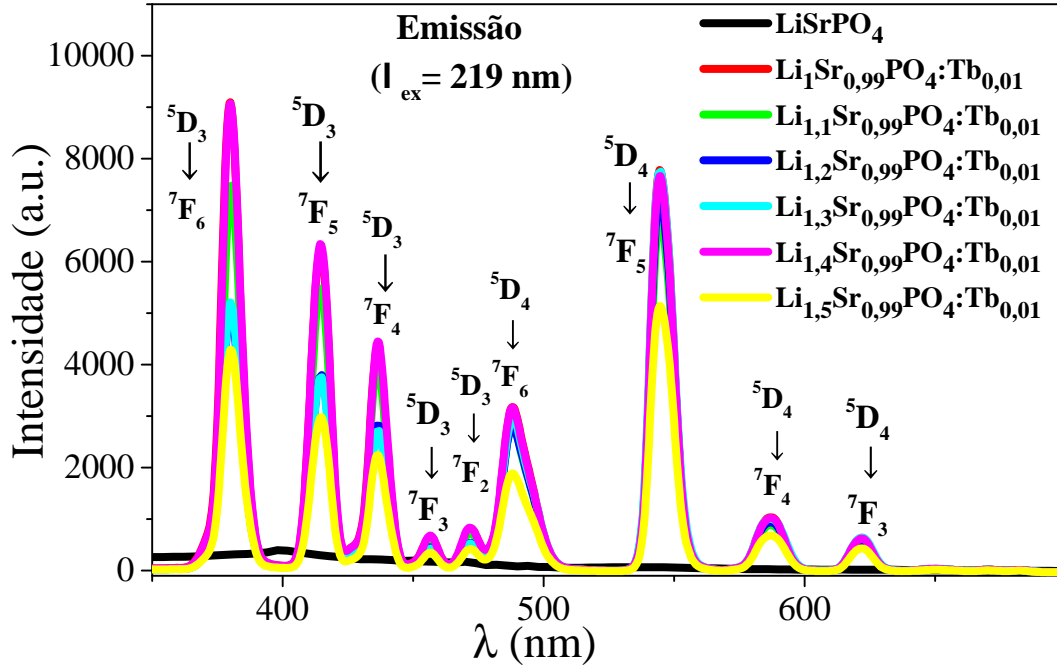


Figura 4.30: Espectro de emissão monitorado com excitação em 219 nm das amostras dopadas com Tb^{3+} .

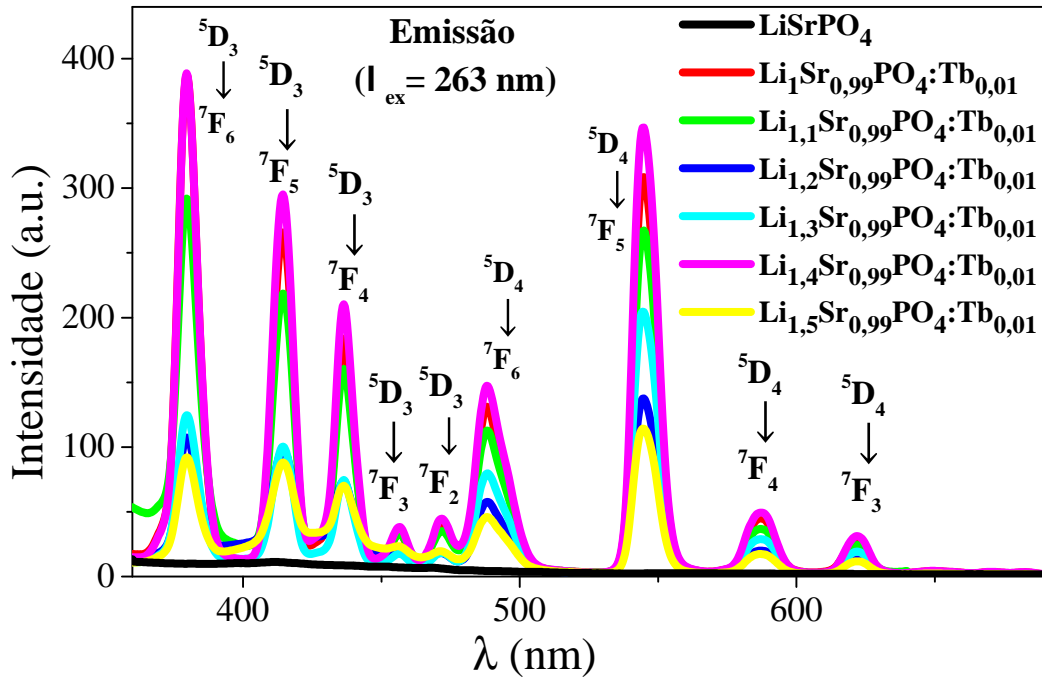


Figura 4.31: Espectro de emissão monitorado com excitação em 263 nm das amostras dopadas com Tb^{3+} .

As Figuras 4.30 e 4.31 contem picos de emissão característicos do íon Tb^{3+} [146, 147].

Para o caso do Tb^{3+} ocorre um processo não radioativo do estado excitado $5d$ para estados mais energéticos do orbital $4f$ (excitação ${}^7F \rightarrow 4f^7 5d^1$, relaxação $4f^7 5d^1 \rightarrow {}^5D$ e emissão ${}^5D \rightarrow {}^7F$) [60]. Muitos trabalhos na literatura apresentam resultados semelhantes aos observados nestas Figuras, a menos pela presença significativa das transições radioativas do estado excitado 5D_3 para estados menos energéticos do íon Tb^{3+} [72, 73, 146, 147].

A variação da energia de excitação não acarreta mudanças nas posições dos picos de emissão como pode ser observado na Tabela 4.4. Também foi constatado que a mudança estrutural provocada pela variação estequiométrica de Li^+ não provocou mudanças das posições centrais dos picos de emissão nas amostras dopadas com Tb^{3+} .

Tabela 4.4: Posição das transições radioativas para amostras dopadas com Tb^{3+} .

Transição	$\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$	$\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$	380,0 nm	380,0 nm
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$	414,4 nm	414,4 nm
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$	436,4 nm	436,4 nm
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$	456,4 nm	456,4 nm
${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$	471,6 nm	471,6 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	488,0 nm	488,0 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	544,8 nm	544,8 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	587,2 nm	587,2 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	622,0 nm	622,0 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$	649,6 nm	649,6 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$	670,4 nm	670,4 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$	682,0 nm	682,0 nm

A segunda emissão mais intensa presente nas Figuras 4.30 e 4.31 é resultante da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, no qual alguns trabalhos descrevem como sendo a transição com maior contribuição do termo de dipolo magnético [148–150]. A emissão com $\lambda_{ex} = 263 \text{ nm}$ resulta em picos de emissão com baixa intensidade, uma vez que para esta energia de excitação as amostras apresentam picos de excitação com baixas intensidades, devida ser uma região de transições proibidas por regra de seleção. O aumento da concentração de Li^+ propicia a redução da intensidade luminescente, que pode ser observado para as amos-

tras com concentração de 1,0 Mol%, 1,1 Mol%, 1,2 Mol% e 1,5 Mol%. Como foi observado nos espectros de excitação das amostras dopadas com Tb^{3+} , o aumento da concentração de Li^+ acarreta uma maior deformação local, diminuindo a energia transferida para o íon ativador, que por consequência resulta uma menor quantidade de elétrons excitados para estados de maior energia. Esta diminuição resulta em bandas de emissão menos intensas.

Quando excitado com $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$ (Figura 4.30), as amostras possuem altas intensidades de emissão resultante da excitação na transição interconfiguracional 4f-5d, consequentemente, uma maior energia será aplicada ao sistema contendo hospedeiro e dopante, possibilitando uma sensibilização mais intensa. Esta sensibilização propicia uma maior ocupação dos estados $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ devido à relaxação de elétrons de estados mais energéticos. Devido à alta divisão do campo cristalino, é possível notar uma quantidade significativa das transições dos estados excitados $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ para estados menos energéticos $^7\text{F}_J$ (J variando de 6 a 0) do íon Tb^{3+} . As transições do estado $^5\text{D}_4$ para os estados menos energéticos $^7\text{F}_J$ (\vec{J} variando de 2 a 0) situam-se na região de 640 nm a 700 nm, porém estas transições possuem baixa intensidade quando comparadas as demais e podem ser observadas no Apêndice 7.2.5. As transições do estado $^5\text{D}_3$ para os estados menos energéticos $^7\text{F}_{J=1;0}$ estão sobrepostas a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$.

Utilizando $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$ foi possível constatar que as transições do nível $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ apresentam maior intensidade de emissão quando comparado com as transições do nível $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$. Uma possível explicação a este fenômeno pode ser atribuído à distância entre os estados $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ quando comparados com estados excitados mais energéticos. Com base na Figura 2.3 é possível verificar que existe uma grande proximidade entre os estados mais energéticos com o estado $^5\text{D}_3$, enquanto a distância entre os níveis $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ é da ordem de $5823,98 \text{ cm}^{-1}$, favorecendo decaimentos não radioativos do estado $^5\text{D}_3$.

É possível inferir que a intensidade luminescente utilizando $\lambda_{ex} = 263 \text{ nm}$ é aproximadamente 2,5% da intensidade luminescente utilizando $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$. Este valor está condizente com a diferença entre as bandas de excitação ocasionadas por transições permitidas por regra de seleção (4f-5d) e transições proibidas por regra de seleção (4f-4f), ou seja, a intensidade das transições 4f-4f equivale a 3,5% das transições 4f-5d, logo, a emissão utilizando $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$ é o melhor mecanismo para obter uma luminescência com maior eficiência ao se utilizar o íon Tb^{3+} como dopante. As transições $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$

encontram-se na região cuja emissão resulta em uma coloração violeta e azul, enquanto as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ situam-se na região cuja emissão é predominante pela cor verde. A resultante destas emissões pode ser vistas no gráfico da Figura 32.

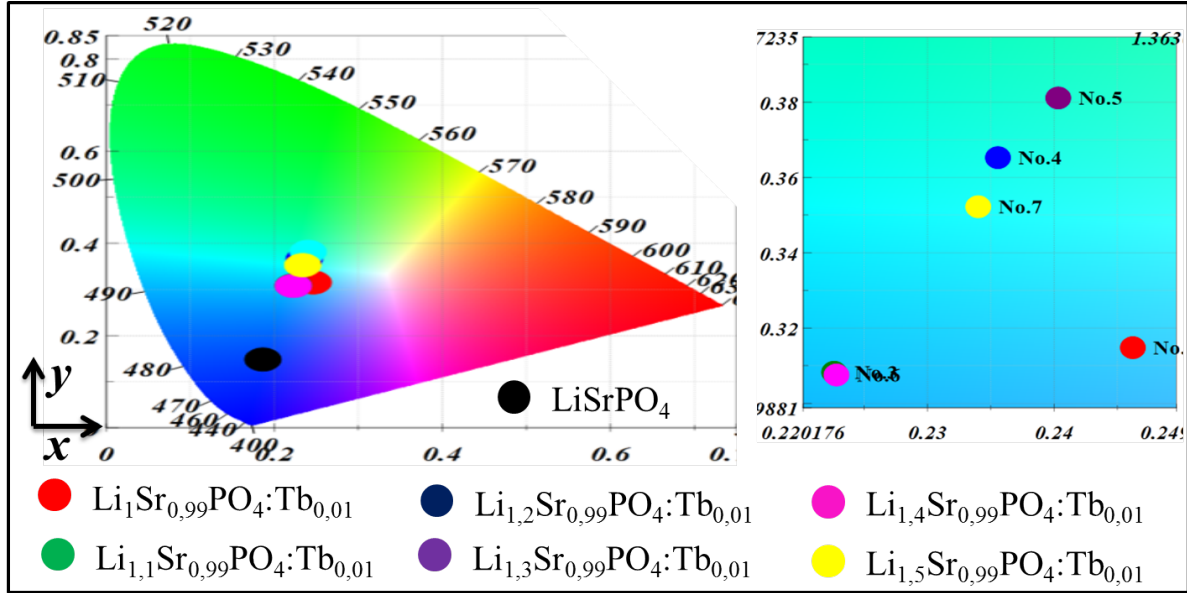


Figura 4.32: Gráfico de cor para as amostras excitada com $\lambda_{ex} = 219$ nm e dopadas com Tb^{3+} .

As transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ são as mais sensíveis ao ambiente químico, logo, apresentam maior intensidade, o que as tornam como parâmetro central na emissão resultante para cada amostra. Não foi possível constatar um deslocamento uniforme na emissão resultante das amostras em função do aumento da concentração de Lítio, porém, a tendência de cada emissão resultante está diretamente relacionada à diferença entre as intensidades das transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Através do gráfico contido na Figura 4.33 é possível notar a dependência da concentração de Lítio com a emissão resultante das amostras.

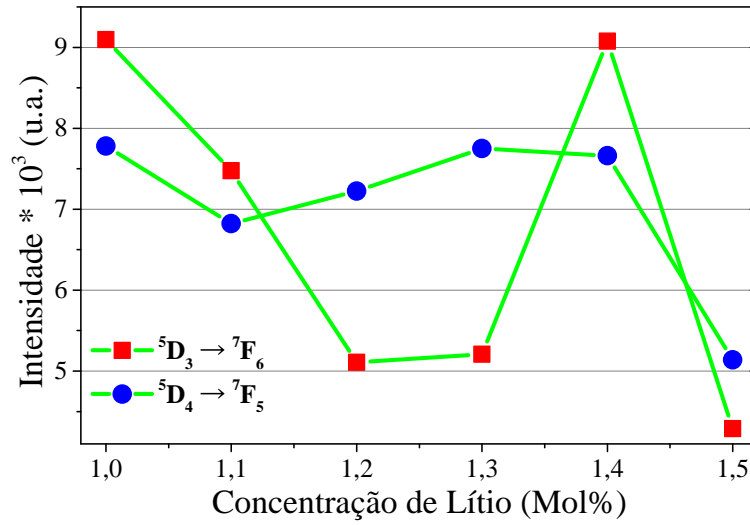


Figura 4.33: Intensidade das transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ para as amostras dopadas com Tb^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 219$ nm.

Para as amostras com concentração 1,0 Mol%, 1,1 Mol% e 1,4 Mol%, a intensidade da transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ é superior à transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, concordando com a emissão resultante destas amostras, ou seja, estas amostras apresentam uma maior proximidade da região do azul quando comparada com as demais amostras. O comportamento oposto é observado para as demais amostras, ou seja, a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ torna-se mais intensa que a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$, logo, estas amostras apresentam emissão resultante mais próxima da região do verde. Mesmo não possuindo uma mudança linear, é possível perceber a influência na mudança do campo cristalino na emissão resultante, ou seja, para determinadas concentrações de Li^+ a emissão a partir de um determinado estado excitado (${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ ou ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$) apresenta maior propensão de ocorrer.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Com base nos resultados estruturais de DRX, foi possível inferir que a rota de síntese Sol-gel utilizando glicose como agente polimerizador é extremamente eficiente na obtenção do LiSrPO_4 . Esta rota de síntese é conhecida por ser mais rápida e com menor custo de produção, no entanto, é possível minimizar ainda mais o custo de produção, pois, foi constatado que é possível produzir as mesmas amostras sem a utilização deste agente polimerizador. A amostra pura e dopada com a fase desejada majoritária foi obtida calcinando a 1000 °C por 2 horas.

Com a rota de síntese utilizada também foi possível a obtenção de amostras com tamanho de cristalito em escalas nanométricas. As amostras produzidas com temperaturas de 1000 °C por 2 horas, o tamanho médio de cristalito ficou da ordem de 20 nm, tanto para as amostras utilizando glicose, quanto para as amostras produzidas sem agente polimerizador.

Para as amostras dopadas com Eu^{3+} , a temperatura de 1100 °C foi a que obteve sistema com fase única. Isto é decorrente da maior energia de formação necessária para o sistema dopado. As amostras dopadas apresentam tamanho médio do cristalito maior do que as amostras puras. O tamanho médio do cristalito das amostras dopadas foi de 28 nm para a amostra calcinada com 1100 °C sem glicose e de 18 nm para a amostra calcinada com glicose a 1100 °C.

A rota de síntese Sol-gel também se mostrou eficiente na produção de amostras sintetizadas com mudança estequiométrica de Li^+ (excesso) e dopadas com íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) como Cério, Európio ou Térbio. Para todas as amostras produzidas com excesso de Li^+ e dopadas com estes Lantanídeos, foi possível obter tamanhos de cristalitos em escala nanométrica. Tendo o Ce^{3+} maior tamanho de cristalito, de 46 nm, seguido do Tb^{3+} , de 24 nm e do Eu^{3+} , com 21 nm.

Todas as amostras dopadas com os Ln^{3+} apresentam espectros de fotoluminescência em conformidade com os resultados experimentais expostos na literatura, o que indica que os íons Ln^{3+} foram introduzidos na estrutura cristalina de forma eficiente.

As amostras dopadas com Ce^{3+} apresentam luminescência na região UV próximo,

centrado entre 315 nm a 390 nm, decorrentes das transições $5d \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e $5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$, respectivamente. Dentro da região do visível, estas amostras apresentam uma emissão na região do azul resultante da longa calda de emissão do íon Ce^{3+} . O aumento da concentração de Lítio reduz a intensidade luminescente nas amostras dopadas com Ce^{3+} , uma vez que a mudança da estrutura cristalina ocasionada pelo aumento da concentração de Li^+ dificulta a realização dos mecanismos de transferência de energia entre hospedeiro e dopante. Uma vez que o íon Ce^{3+} contém bandas de excitação e de emissão localizadas na região do UV e UV-próximo, respectivamente, o Ce^{3+} pode ser utilizado como agente sensibilizador para outros íons.

Nos espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} as duas regiões mais intensas correspondem à banda de transferência de carga na região do ultravioleta e a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ localizada em torno de 400 nm (UV-próximo). Os demais picos de excitação são atribuídos às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$. O incremento da concentração de Li^+ propicia em um aumento nas intensidades dos espectros de excitação para as amostras dopadas com Eu^{3+} , consequentemente, este comportamento também é notado nos gráficos de emissão destas amostras. O aumento da concentração de Li^+ favorece a diminuição da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Esta diminuição de simetria está diretamente relacionada com o aumento da intensidade luminescente.

As amostras dopadas com Eu^{3+} apresentam emissão resultante na região do vermelho, decorrente da forte intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$. A emissão mais intensa na região do vermelho é obtida quando as amostras são excitadas com $\lambda_{ex} = 394$ nm, devido a apresentar intensidade de excitação superior à banda de transferência de carga, tornando este mecanismo de excitação mais eficiente para obtenção das respostas luminescentes das amostras dopadas com Eu^{3+} .

As amostras dopadas com Tb^{3+} apresentam bandas de excitação muito intensa quando comparadas com as amostras dopadas com Ce^{3+} e Eu^{3+} . O aumento da concentração de Li^+ reduz a intensidade das bandas de excitação quando monitorada com $\lambda_{em} = 380$ nm, porém, para excitação com $\lambda_{em} = 545$ nm, este comportamento não é notado. As amostras produzidas com variação de concentração de Li^+ apresentam maior dependência com o meio quando monitoradas com $\lambda_{em} = 380$ nm. Os espectros de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} apresentam intensidade muito alta comparada aos demais dopantes

utilizados neste trabalho.

A emissão resultante depende fortemente da diferença de intensidade entre as transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Como a transição $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ apresentam emissão resultante na região do azul e a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ apresentam emissão resultante na região do verde, a emissão resultante das amostras dopadas com Tb^{3+} situa-se na região do ciano.

A variação da energia de excitação não acarreta mudanças significativas nas posições dos picos de emissão para todas as amostras produzidas neste trabalho. Por fim, é possível concluir que a variação da concentração de Lítio não proporcionou mudanças significativas nas propriedades luminescentes, a menos pelas diferenças de intensidades entres alguns compostos. Para as amostras dopadas com Ce^{3+} e Tb^{3+} é possível notar uma diminuição da intensidade luminescente com o aumento da concentração de Li^+ . No entanto, para as amostras dopadas com Eu^{3+} acontece o processo reverso, ou seja, o aumento da concentração de Li^+ promove o aumento da luminescência destas amostras.

5.2 Perspectivas

Este trabalho permitiu analisar as propriedades estruturais e ópticas da matriz LiSrPO_4 com excesso de Lítio e dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} . Todavia, a partir destas análises, faz-se necessário um estudo complementar de demais propriedades Físicas a fim da concretização eficiente das análises estudadas até o presente momento, que neste caso serão a base para estudos futuros, dentre elas:

- Através do método de refinamento Rietveld, determinar os parâmetros estruturais do LiSrPO_4 , composto estudado no presente trabalho.
- Estudar as respostas luminescentes dos materiais excitados com diferentes radiações, como raios X, Luz síncotrom, dentre outras, com o objetivo de estudar a mudança nas respostas luminescentes após excitação com estas técnicas.
- Determinar as taxas de transferência de energia entre hospedeiro e dopante e obter o rendimento quântico teórico.
- Analisar o comportamento luminescente utilizando co-dopantes na estrutura hospedeira com o objetivo de produzir dispositivos emissores de luz branca.

Capítulo 6

Referências

Referências Bibliográficas

- [1] HOLONYAK, N.; BEVACQUA, S. F. Coherent (visible) light emission from $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ junctions. **Applied Physics Letters**, v. 1, n. 4, p. 82–83, 1962. .
- [2] CARUGE, J. M. et al. NiO as an Inorganic Hole-Transporting Layer in Quantum-Dot Light-Emitting Devices. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2991–2994, 2006.
- [3] HUMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. DE. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. **Polímeros**, v. 8, n. 3, p. 55–63, 1998.
- [4] COE-SULLIVAN, S. et al. Tuning the performance of hybrid organic/inorganic quantum dot light-emitting devices. **Organic Electronics**, v. 4, n. 2–3, p. 123–130, 2003.
- [5] KIM, J. S. et al. Warm-white-light emitting diode utilizing a single-phase full-color $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+} phosphor. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 15, p. 2931–2933, 2004.
- [6] VANHEUSDEN, K. et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7983–7990, 1996.
- [7] YE, S. et al. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes: Recent advances in materials, techniques and properties. **Materials Science and Engineering R: Reports**. v. 71, n. 1, p. 1–34, 2010.
- [8] WAITE, M. S. Luminescence of Alkali-Alkaline Earth-Phosphates Activated with Eu^{2+} . **Journal of The Electrochemical Society**, v. 121, n. 8, p. 1122, 1974.

-
- [9] CHOPPIN, G. R.; PETERMAN, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 174, n. 1, p. 283–299, 1998.
- [10] MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.
- [11] VICENTINI, G. et al. Luminescence and structure of europium compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 353–382, 2000.
- [12] SELVIN, P. R.; HEARST, J. E. Luminescence energy transfer using a terbium chelate: improvements on fluorescence energy transfer. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 91, n. 21, p. 10024–8, 1994.
- [13] CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; CONNOR, C. J. O. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893–3946, 2004.
- [14] MICHAEL B., Horst W., Th Thorium Supplement Volume C 8: Compounds with Si, P, As, Sb, Bi, and Ge. **Springer Science Business Media**, 17 de Abril de 2013 - 303 páginas
- [15] ELAMMARI, L.; ELOUADI, B.; MÜLLER-VOGT, G. Study of phase transitions in the system $A_1B_{11}PO_4$ with $A_1 = Li, Rb$ and $B_{11} = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb$. **Phase Transitions**, v. 13, n. 1–4, p. 29–32, 1988.
- [16] KUPPER, C.; BESSLER, W. G. Multi-Scale Thermo-Electrochemical Modeling of Performance and Aging of a $LiFePO_4$ /Graphite Lithium-Ion Cell. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 2, p. A304–A320, 2017.
- [17] LIANG, C. S. et al. Compositionally induced phase transitions and nonlinear optic response in $ABCO_4$ crystal solution phases $ALiPO_4$ ($A = Sr, Ba, Pb$). **Chemistry of Materials**, v. 5, n. 5, p. 597–603, 1993.
- [18] PATIL, R. R. et al. Thermoluminescence in some copper-doped compounds. **Physica Status Solidi (A) Applied Research**, v. 199, n. 3, p. 527–532, 2003.

-
- [19] PATILL, R. R.; MOHARIL, S. V. Cu^+ Luminescence in New Hosts. **Physica Status Solidi (A) Applied Research**, v. 187, n. 2, p. 557–562, 2001.
- [20] WANMAKER, W. L.; BRIL, A.; TER VRUGT, J. W. SENSITIZATION OF Tb^{3+} LUMINESCENCE BY Sn^{3+} AND Cu^+ IN ALKALINE EARTH PHOSPHATES. **Applied Physics Letters**, v. 8, n. 10, p. 260–261, 1966.
- [21] WANMAKER, W. L.; SPIER, H. L.; SOC, J. E. Luminescence of Copper – Activated Orthophosphates of the Type ABPO_4 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{or Ba}$ and $\text{B} = \text{Li}, \text{Na}, \text{or K}$). **Journal of The Electrochemical Society**, v. 109, n. 2, p. 109–114, 1962.
- [22] GAI, M.-Q. et al. Synthesis of $\text{LiMgPO}_4\text{:Eu,Sm,B}$ phosphors and investigation of their optically stimulated luminescence properties. **Radiation Measurements**, v. 78, p. 48–52, 2015.
- [23] PALAN, C. B. et al. A novel $\text{KMgPO}_4\text{:Tb}^{3+}$ (KMPT) phosphor for radiation dosimetry. **Journal of Luminescence**, v. 176, p. 106–111, 2016.
- [24] YANG, R. Y.; LAI, H. L. Microstructure, and luminescence properties of $\text{LiBaPO}_4\text{:Dy}^{3+}$ phosphors with various Dy^{3+} concentrations prepared by microwave assisted sintering. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 49–54, 2014.
- [25] ZHANG, Z. et al. Synthesis and luminescence properties of novel $\text{KSr}(\text{PO}_4)\text{:Dy}^{3+}$ phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 269, p. 32–35, 2015.
- [26] XI, X. et al. Color-tunable emission and energy transfer in $\text{NaCaPO}_4\text{:Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 159, p. 280–283, 2015.
- [27] CHAUHAN, A. O.; GAWANDE, A. B.; OMANWAR, S. K. A Novel $\text{Gd}^{3+}\text{--Pb}^{2+}$ Doped LiSrPO_4 Phosphor for Phototherapy Lamp Applications. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 26, n. 5, p. 6–10, 2016.
- [28] CHEN, Y. et al. UV-Vis-NIR luminescence properties and energy Transfer mechanism of $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ suitable for solar spectral convertor. **Optical Society of America**. v. 21, n. 3, p. 2356–2360, 2013.
- [29] SONG, W. et al. Utilization of $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}$ phosphor and Cu-In-S quantum dot for fabrication of high color rendering white light-emitting diode. **Materials Letters**, v. 92, p. 325–329, 2013.

-
- [30] WU, Z. C. et al. A novel blue-emitting phosphor $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ for white LEDs. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 8, p. 2356–2360, 2006.
- [31] GONG, J. L. Z. W. M. Thermally stable luminescence of blue $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor for near-UV light-emitting diodes. **Appl Phys B**. v. 93, p. 583–587, 2008.
- [32] HINGWE, V. Eu^{3+} doped N-UV emitting LiSrPO_4 phosphor for W-LED. **Optik**, v. 130, p. 149–153, 2017.
- [33] ZHANG, Z. et al. Tunable luminescence and energy properties of $\text{LiSrPO}_4\text{:Ce}^{3+}$, Tb^{3+} , Mn^{2+} phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 682, 2016.
- [34] CAO, Y. et al. Solid state synthesis and tunable luminescence of $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Mn^{2+} , Tb^{3+} phosphors. **Polyhedron**. v. 107, p. 78–82, 2016.
- [35] PALAN, C. B., et al. Synthesis and TL / OSL properties of a novel high-sensitive blue-emitting $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$ phosphor for radiation dosimetry. **Applied Physics A**, v. 122, n. 7, p. 1–8, 2016.
- [36] LIN, C. C., SHEN, C.-C., LIU, R.-S. Spiral-Type Heteropolyhedral Coordination Network Based on Single-Crystal LiSrPO_4 : Implications for Luminescent Materials. **Chemistry - A European Journal**, v. 19, n. 45, p. 15358–15365, 2013.
- [37] LIN, C. C. et al. Versatile Phosphate Phosphors ABPO_4 in White Light-Emitting Diodes: Collocated Characteristic Analysis and Theoretical Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 9, p. 3020–3028, 2010.
- [38] MAZZA, D. Polytechnic of Torino, dept. of material science and chemical engineering, Abruzzi, Italy, ICDD Grant-in-Aid, 2002.
- [39] CHEN, Y. et al. An intense green emitting $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Tb^{3+} for phosphor-converted LED. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 148, n. 1, p. 259–263, 2010.
- [40] YANG, R. Y.; PENG, Y. M.; SU, Y. K. Novel red-emitting microwave-assisted-sintered $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors for application in near-uv white light-emitting diodes. **Journal of Electronic Materials**, v. 42, n. 10, p. 2910–2914, 2013.

-
- [41] HERDERSON P. RARE EARTH ELEMENT GEOCHEMISTRY. Departement of Mineralogy, Britsh Museun (Natural History), London, U.K. ELSEVIER, 1984
- [42] CROSSWHITE, H. M. and Dieke G.H. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**. v. 2, n. 7, p. 675-685. July 1963.
- [43] BRZYSKA W., W. Ozga, *Thermochimica Acta*, 247, 329, 1994.
- [44] SIMON C., Lanthanide and Actinide Chemistry. AWiley Series of Advanced Text-books. May 2008. Pag.263.
- [45] GREENWOOD, N. M.; Earnshaw, A.; Chemistry of the Elements, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- [46] TEREZA S. M., Paulo C. I., 2005. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quím. Nova** . v. 28, n. 1.
- [47] YANG, P. et al. Uniform hollow Lu_2O_3 : Ln (Ln = Eu^{3+} / Tb^{3+}) spheres: Facile synthesis and luminescent properties. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 6, p. 2182–2190, 2011.
- [48] IZU, N. et al. The effects of the particle size and crystallite size on the response time for resistive oxygen gas sensor using cerium oxide thick film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 94, n. 2, p. 222–227, 2003.
- [49] LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 27, n. 3, p. 179–191, 2000.
- [50] TEREZA S. M., Thiago L. R. H., Renato S. F., 2007. “CÉRIO: PROPRIEDADES CATALÍTICAS, APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS E AMBIENTAIS”, **Quim. Nova**, v. 30, No. 8, pp. 2001-2006.
- [51] SZABADVARY, F., “Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths; Gschneidner Jr., K. A.; Eyring, L., eds.; **Elsevier**: Amsterdam, 1988, vol. 11.
- [52] KILBOURN, B. T.; A Lanthanide Lanthology, Molycorp, Inc., **White Plains**: New York, 1993.

-
- [53] DIEKE, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. **American Journal of Physics**, v. 38, n. 3, p. 399, 1963.
- [54] SUN, Y. et al. Recent progress in developing new rare earth materials for hole burning and coherent transient applications. **Journal of Luminescence**, v. 98, n. 1–4, p. 281–287, 2002.
- [55] JHA A. r., “Rare Earth Materials: **Properties and Applications**”, New York. CRC Press, 329 paginas.
- [56] RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chemical Reviews**, v. 82, n. 5, p. 541–552, 1982.
- [57] JUDD, B.R., 1962. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**. v. 127, p. 750-761.
- [58] KODAIRA C. A., “Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstato e íons Terras Raras”. 2003, 156 f. TESE (Doutorado em Química). USP.
- [59] FOX, m., 2003, “Optical properties of solids”, New York, Oxford University Press, inc.
- [60] BLASSE, G., GRABMAIER, B. C., 1994, “Luminescent Materials”, **Spring-Verlag**, Berlin.
- [61] KANO, T., 2007 “Principal phosphor materials and their optical properties, part three”. In: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., **Phosphor Handbook**, 2nd ed., Boca Raton, Taylor Francis Group.
- [62] ABREU E. M., “ESTUDO DOS DIFENILFOSFINATOS DE LANTÂNIO ATIVADOS POR CÉRIO, EURÓPIO E TÉRBIO – EMISSORES LUMINESCENTES MULTICORES”. 2008, 130 f. TESE (Doutorado em Química). Universidade Estadual Paulista
- [63] BROER L. J. F., GORTER C. J., HOOGSCHAGEN J., 1945. “ON THE INTENSITIES , AND THE MULTIPOLE CHARACTER IN THE SPECTRA OF THE RARE EARTH IONS”. **Physica XI**, no 4

-
- [64] SOUZA E. R. “SÍNTESE DE COMPLEXOS BENZENOTRICARBOXILATOS DE TERRAS RARAS E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES”. 2008, 130 f. TESE (Mestrado em Química). USP.
- [65] LIAO L., et al. “Studies on Ce^{3+} positions and photoluminescence properties of $\text{La}_{1.45}\text{Ce}_{0.05}\text{Ba}_{3.5}(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{PO}_4)_{1.5}\text{F}$ phosphor”. **Journal of Luminescence** v. 178, p. 1–5, 2016.
- [66] VIANA C. C. B., PAES H. R., 2005. “Time degradation of photoluminescence intensity of cerium doped aluminum oxide thin films”. **Cerâmica**, v 51. p. 24-29.
- [67] PIETERSON, L. et al., 2001. $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the trivalent lanthanides: experiment and theory. **PHYSICAL REVIEW B**, VOLUME 65, 045113.
- [68] BOZSE, E. J. et al., 2003 Improving the efficiency of a blue-emitting phosphor by an energy transfer from Gd^{+3} to Ce^{+3} . **Journal of Luminescence** v. 104, p. 47 –54.
- [69] REISFELD, R. et al. Intensification of rare earths luminescence in glasses. **Journal of Luminescence**, v. 102–103, n. SPEC, p. 243–247, 2003.
- [70] THIM G. P., et al. Preparation and optical properties of trivalent europium doped into cordierite using the sol-gel process. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 375-381, 2003.
- [71] BRITO H. F., O. L. Malta and J. F. S. Menezes, Luminescent properties of diketones of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303-304, p. 336-339, 2000.
- [72] WANG J., et al. 2010, “An intense green emitting $\text{LiSrPO}_4\text{:Eu}^{2+}$, Tb^{3+} for phosphor-converted LED”. **Sensors and Actuators B: Chemical** N. 1, v. 148, pp 259–263.
- [73] THOMAS, K. S.; SINGH, S.; DIEKE, G. H. Energy Levels of Tb^{+3} in LaCl_3 and Other Chlorides. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 9, p. 2180–2190, 1963.
- [74] VAN Vleck, J. Introduction to Ligand Field Theory. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 9, p. 1367-1367, 1963.

-
- [75] REISFELD R., 2002. "Rare earth complexes in sol-gel glasses". **Materials Science**, Vol. 20, No. 2.
- [76] AUZEL, F. Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials. **Centre National d'Etudes des Telecommunications**, Paris, 1992.
- [77] JOÃO PAULO DE LIMA CARVALHO Oxifluoreto de lantânio dopado com európio: fabricação via síntese de combustão e estudo das propriedades luminescentes do európio. 2015 f. 101, TESE (mestrado em Ciência dos Materiais.), Juazeiro-BA
- [78] RICHARDSON, F. S. Electric dipole intensity parameters for lanthanide $4f \rightarrow 4f$ transitions. The **Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 12, p. 5735, 1983.
- [79] REID, M. F.; RICHARDSON, F. S. Lanthanide $4f \rightarrow 4f$ Electric dipole Intensity theory . **Journal of Chemical Physics**, v. 750, n. 13, p. 3579–3586, 1984.
- [80] JOGENSEN C. K . Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Física molecular**, p. 37-41, 2006.
- [81] LEVER A. B. P., Inorganic Electronic Spectroscopy, **Elsevier**, Amsterdam, 1984.
- [82] DORENBOS, P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. **Journal of Luminescence**, v. 111, n. 1–2, p. 89–104, 2005.
- [83] JORGENSEN C.K., Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1971.
- [84] CULLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of X-Ray Diffraction. **American Journal of Physics**, v. 25, p. 394, 1957.
- [85] RYLAND, A. L. X-ray diffraction. **Journal of Chemical Education**, v. 35, n. 2, p. 80, 1958.
- [86] ALBERS, A. P. F. et al. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**.v. 48, p. 34–37, 2002.
- [87] SANTOS, R. L. P. et al. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3, p. 145–150, 2011.

-
- [88] OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W. Processing of X-ray diffraction data collected in oscillation mode. **Methods in Enzymology**, v. 276, p. 307–326, 1997.
- [89] PECHARSKY, V.; ZAVALIJ, P. Y. 2005. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. **Springer**, pp. 147.
- [90] ESTABLISHED, T. P., X-Ray Diffraction in Random Layer Lattices. **Phis. Rev.** v. 127, n. 9. 1941.
- [91] ARAÚJO, J. C. DE et al. Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X. Rem: **Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 4, p. 299–307, 2005.
- [92] MAIERHOFER, C. et al. Reduction of trap concentration and interface roughness of GaAs / AlGaAs quantum wells by low growth rates in molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 50, n. 1989, p. 1–4, 1994.
- [93] RODRIGUES, A. D. G. Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 4309, 2012.
- [94] LAURETO, E. et al. The photoluminescence technique applied to the investigation of structural imperfections in quantum wells of semiconducting m. p. 23–37,.
- [95] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.
- [96] VERNON - PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. III-Vs. **Review**, v. 13, n. 4, p. 40–44, 2000.
- [97] DUARTE, L. DA C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varreura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no estudo de Gemas: exemplos brasileiros. **The Journal of biological chemistry**, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.
- [98] REED, S. J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. **Cambridge**, p. 19, 2005.

-
- [99] GOLDING, C. G. et al. The scanning electron microscope in microbiology and diagnosis of infectious disease. **Scientific Reports**, v. 6, n. February, p. 26516, 2016.
- [100] BONNEAU, P. R.; JARVIS, R. F.; KANER, R. B. Rapid solid-state synthesis of materials from molybdenum disulphide to refractories. **Nature**, v. 349, n. 6309, p. 510–512, 1991.
- [101] IKESUE, A.; KAMATA, K.; YOSHIDA, K. Synthesis of Nd³⁺, Cr³⁺-codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 9, p. 2545–2547, 1995.
- [102] LIU, R. S. et al. Synthesis of YBa₂Cu₄O₈ at one atmosphere oxygen pressure by the modified citrate gel process. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 9, p. 920–921, 1990.
- [103] VAQUEIRO, P. et al. Annealing dependence of magnetic properties in nanostructured particles of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 169, n. 1–2, p. 56–68, 1997.
- [104] VAQUEIRO, P.; LÓPEZ - QUINTELA, M. A. Synthesis of yttrium aluminium garnet by the citrate gel process. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 161–163, 1998.
- [105] PEVERARI, C. et al. Synthesis, structural and morphological characterization of CeO₂-ZnO nanosized powder systems from Pechini's method. **Eclética Química**, v. 30, n. 1, p. 59–64, 2005.
- [106] SERRA, O. A. et al. The blue phosphor Sr₂CeO₄ synthesized by Pechini's method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323–324, p. 667–669, 2001.
- [107] VASCONCELOS, D. C. L. et al. Influence of process parameters on the morphological evolution and fractal dimension of sol-gel colloidal silica particles. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p. 53–58, 2002.
- [108] ZHANG, J. et al. Synthesis of nanometer Y₂O₃:Eu phosphor and its luminescence property. **Materials Science and Engineering A**, v. 334, p. 246–249, 2002.
- [109] REISFELD, R. SPECTROSCOPY AND APPLICATIONS OF MOLECULES IN GLASSES. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 121, p. 254–266, 1990.

-
- [110] [REISFELD, R. Prospects of sol-gel technology towards luminescent materials. **Optical Materials**, v. 16, n. 1–2, p. 1–7, 2001.
- [111] REISFELD, R. Fluorescent Dyes in Sol-Gel Glasses. **Journal of Fluorescence**, v. 12, n. 3–4, p. 317–325, 2002.
- [112] REISFELD, R.; SARAIDAROV, T. Innovative materials based on sol-gel technology. **Optical Materials**, v. 28, n. 1–2, p. 64–70, 2006.
- [113] LIVAGE, J. Sol-gel processes. Current Opinion in **Solid State and Materials Science**, v. 2, n. 2, p. 132–138, 1997.
- [114] ANDERSON, C.; BARD, A. J. An Improved Photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Prepared by a Sol-Gel Synthesis. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 24, p. 9882–9885, 1995.
- [115] HOLMES, S. M. et al. Sol-gel synthesis of $\text{KVII}[\text{CrIII}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A crystalline molecule-based magnet with a magnetic ordering temperature above 100 °C. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 23, p. 5593–5594, 1999.
- [116] JAIN, M. et al. Synthesis and characterization of lead strontium titanate thin films by sol–gel technique. **Materials Letters**, v. 56, n. November, p. 692–697, 2002.
- [117] ZHANG, J. et al. Luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ synthesized by sol – gel processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 121, p. 265–268, 2002.
- [118] ZHOU, Y. et al. Synthesis-dependent luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Re}^{3+}$ (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors. **Materials Letters**, v. 56, n. 5, p. 628–636, 2002.
- [119] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, p. 91–112, 2016.
- [120] VEITH, M. et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) and Ce-doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ via different so-gel methods. **Jornal Quimica dos Materias** . v. 12, p. 3069–3079, 2006.
- [121] CAI W. et al. Synthesis and photoluminescence of nano- $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphors. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 6, p. 973–979, 2003.

-
- [122] HÖPPE, H. A.; DAUB, M.; BRÖHMER, M. C. Coactivation of α -Sr(PO₃)₂ and SrM(P₂O₇)(M=Zn,Sr) with Eu³⁺ and Mn²⁺. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 6, p. 6358–6362, 2007.
- [123] GRAIA M., JOUINI A. D., Polyphosphates de strontium Sr(PO₃)₂. **Acta Cryst.** p. 1395–1398, 1999.
- [124] HÖPPE, H. A. The synthesis, crystal structure and vibrational spectra of α -Sr(PO₃)₂ containing an unusual catena-polyphosphate helix. **Solid State Sciences**, v. 7, n. 10, p. 1209–1215, 2005.
- [125] CRUZ, A; RODRIGUES, A. Impedance spectroscopy and microstructure of lithium conductor Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ glass ceramics. **Cerámica**, v. 53, p. 180–186, 2007.
- [126] JOONHO, L. et al. Microwave-Assisted Sol-Gel Synthesis and Photoluminescence Characterization of LaPO₄:Eu³⁺,Li⁺. **Society**, p. 11679–11684, 2008.
- [127] TSAI, B. S.; CHEN, Y. C.; CHANG, Y. H. Influence of processing conditions on synthesis and photoluminescence of Eu³⁺-activated strontium stannate phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 398, n. 1–2, p. 256–260, 2005.
- [128] ROBINDRO SINGH, L. et al. Luminescence study on Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects. **Nanotechnology**, v. 19, n. 5, p. 55201, 2008.
- [129] HIROSAKI. R. J. et al. Yellow-Orange-Emitting CaAlSiN₃:Ce³⁺ Phosphor: Structure, Photoluminescence, and Application in White LEDs. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 21, p. 6704–6714, 2008.
- [130] WEBER, M. J. Optical spectra of Ce³⁺ and Ce³⁺ - sensitized fluorescence in YAlO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 7, p. 3205–3208, 1973.
- [131] HUANG, C.; CHEN, T. A Novel Single-Composition Trichromatic White-Light UV-Light Ca₃Y(GaO)₃(BO₃)₄:Ce³⁺,Mn³⁺,Tb³⁺ Phosphor for UV-Light Emitting Diodes. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 3, p. 2349–2355, 2011.
- [132] SETLUR, A. A. et al. Crystal Chemistry and Luminescence of Ce³⁺ - Doped Lu₂CaMg₂(Si,Ge)₃O₁₂ and Its Use in LED Based Lighting. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 8, p. 3314–3322, 2006.

-
- [133] BACHMANN, V.; RONDA, C.; MEIJERINK, A. Temperature quenching of yellow Ce^{3+} luminescence in YAG:Ce. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 10, p. 2077–2084, 2009.
- [134] XIA, Z.; LIU, R. Tunable Blue-Green Color Emission and Energy Transfer of $\text{Ca}_2\text{A}_{13}\text{O}_6\text{F}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Phosphors for Near-UV White Leds. **The journal of physical chemistry C**, v. 116, p. 15604–15609, 2012.
- [135] JANG, H. S. et al. White light-emitting diodes with excellent color rendering based on organically capped CdSe quantum dots and $\text{Sr}_3\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Li}^+$ phosphors. **Advanced Materials**, v. 20, n. 14, p. 2696–2702, 2008.
- [136] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- [137] JIAYUE X.. et al. Eu^{3+} -doped $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ red phosphor for solid state lighting: microwave synthesis, characterization, photoluminescence properties and thermal quenching mechanisms. **Scientific Reports**, v. 7, n. January, p. 42464, 2017.
- [138] MALTA, O. L. et al. On the $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_3\text{Y}(\text{NCS})_6$ host. **Journal of Luminescence**, v. 26, n. 3, p. 337–343, 1982.
- [139] PORCHER, P.; CARO, P. Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu^{3+} ion spectroscopic properties. **Journal of Luminescence**, v. 21, n. 2, p. 207–216, 1980.
- [140] TANAKA, M.; KUSHIDA, T. Effects of static crystal field on the homogeneous width of the $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ line of Eu^{3+} and Sm^{3+} in solids. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 52, n. 6, 1995.
- [141] KIRBY, A. F.; RICHARDSON, F. S. Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium(3+) in the trigonal $(\text{C}_3)\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ system. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 14, p. 2544–2556, 1983.
- [142] PAPAN, J. et al. Europium(III)-doped $\text{A}_2(\text{Hf}_2)\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties. **Optical Materials**, v. 61, n. May, p. 68–76, 2016.

-
- [143] VAN PIETERSON, L. et al. $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions of the heavy lanthanides: Experiment and theory. **Physical Review B**, v. 65, n. 4, p. 45113, 2002.
- [144] CHANGKUI DUAN, et al. 4f-5d Transitions of Tb^{3+} in Cs_2NaYF_6 : The Effect of Distortion of the Excited-State Configuration. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, p. 9188–9191, 2011.
- [145] CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV. Eu^{3+} . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, p. 4450–4455, 1968.
- [146] KLINK, S. I. et al. A systematic study of the photophysical processes in polydentate triphenylene-functionalized Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , and Er^{3+} complexes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 104, n. 23, p. 5457–5468, 2000.
- [147] PETOUD, S. et al. Stable lanthanide luminescence agents highly emissive in aqueous solution: multidentate 2-hydroxyisophthalamide complexes of $Sm(3+)$, $Eu(3+)$, $Tb(3+)$, $Dy(3+)$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 44, p. 13324–13325, 2003.
- [148] SERRA, O.A. et al. EMISSION SPECTRA OF $Cs_2NaTbCl_6$ AND $Cs_2NaTbCl_6:Tb^{3+}$. **Chemical Physics**, v. 26, p. 393-401, 1977.
- [149] SCHWARTZ, R. W. et al. Magnetic circularly polarized emission and magnetic circular dichroism study of the ${}^7F_J \leftrightarrow {}^5D_4$ transitions in crystalline $Cs_2NaTbCl_6$. **Molecular Physics**, v. 34:2, p. 361-379, 1977.
- [150] FAULKNER, T. P., RICHARDSON, F. S. Magnetic dipole and vibronically induced electric dipole intensities of the ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ transitions of Tb^{3+} in $Cs_2NaTbCl_6$. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 36:1, p. 193-914, 1978.
- [151] MOORE, K. T. et al. Failure of Russell-Saunders Coupling in the 5f States of Plutonium. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 19, p. 196404, 2003.
- [152] KATRIEL, J. Theoretical Interpretation of Hund 's Rule. **Department of Chemistry Technion Israel Institute of Technology Haifa**. 1925.

-
- [153] PURI P. R., SHARMA L. R., PATHANIA M. S., 2008 “Principle of Physical Chemistry”, Vishal Publishing Company, pp. 104-107.
- [154] PARMESHWAR L. M., ANOOP S. M., et al., 2015, “A Simple Method for Obtaining Russell-Saunders Atomic Terms for Equivalent Electrons of nf^6 Configuration”, **IISUniv.J.Sc.Tech**, 4, pp. 23-27.
- [155] NATARAJAN S., SEVERINO F. O., 1997, “ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A REGRA DE HUND E A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÁTOMOS NO ENSINO DE QUÍMICA”, **QUÍMICA NOVA**, 20, pp. 313-318.
- [156] LEVY, L. P.; WILLIAMS, W. L. Experimental test of Laporte’s rule in atomic hydrogen. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 9, p. 607–610, 1982.
- [157] INUI, T.: Tanabe, Y.: ONODERA, Y. Group Theory and Its Application in Physics. **Springer series in solid-state sciences**. 78; 1996.

Capítulo 7

Anexos e Apêndices

7.1 Anexo

7.1.1 Anexo A

Acoplamento *Russel-Saunders* e Regra de *Hund*

Algumas propriedades magnéticas e espectroscópicas dos íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+}) podem ser explicadas utilizando acoplamento *Russel-Saunders* (LS) e Regra de *Hund*. O acoplamento LS é aplicado em elementos com menor número atômico, no qual os elétrons estejam em camadas parcialmente preenchidas. Para elementos com número atômico elevado, o acoplamento *spin-orbita* é mais conveniente devido à alta carga nuclear [151].

A terminologia atual para os diversos níveis de energia $(^{2S+1})L$ é fundada no acoplamento LS que leva os três vetores \vec{L} , \vec{S} e \vec{J} . Os momentos angulares orbitais e de spin são acoplados separadamente e então acopla-se \vec{L} com \vec{S} para se obter \vec{J} (momento angular total). \vec{J} pode assumir valores de $(L+S)$, $(L+S) - 1, \dots (L-S)$ [152].

Tabela 7.1: Nomenclatura usada para símbolos de termo

Nomenclatura	Símbolo
Configuração	nl^N
Termo	$(^{2S+1})L$
Nível	$(^{2S+1})L_J$

Na Tabela 7.1, n é o número quântico principal (expressa o nível de energia do elétron no átomo), l é o número quântico secundário (expressa a energia do elétron no subnível) e N é o número de elétrons da última camada eletrônica. Do ponto de vista clássico, l assume os módulos dos vetores dos momentos angulares. O termo está relacionado com a energia de um átomo ao realizar uma transição eletrônica. O estado eletrônico de um átomo referente ao seu estado fundamental pode ser obtido utilizando a regra de *Hund* [153].

É possível descrever a regra de Hund em três enunciações da forma:

1º - Regra da multiplicidade; entre os inúmeros termos espectroscópicos gerados a

partir de uma configuração, o que apresenta o maior valor de \vec{S} , consequentemente, maior valor de $(2S+1)$ (multiplicidade), equivale a mais baixa energia [154].

2º - Dada uma configuração, se dois ou mais termos apresentam mesmo valor de \vec{S} , o que apresentar o maior \vec{L} representará a energia mais baixa.

3º - Para diferentes termos (dados valores de \vec{S} e \vec{L}), $J = |L - S|$ caso a subcamada esteja com menos a metade preenchida e $J = |L + S|$ caso a subcamada esteja com mais da metade preenchida [155].

Para um dado elemento, cuja configuração é nl^N , os elétrons são distribuídos no subnível l (s, p, d, f...) de modo a ocupar preferencialmente orbitais desocupados e com os seus spins paralelos. Para o átomo de Cério (58), a configuração eletrônica para o seu estado 3+ é $[\text{Xe}]4f^1$. Sabendo que os subníveis l possuem valores 0, 1, 2, 3,..., e são representados pelas letras s, p, d, f,..., respectivamente, logo para o átomo de cério $l = 3$. O número de orbital por subnível é $2l + 1$, gerando um total de sete orbitais, consequentemente, acoplando um máximo de 14 elétrons (uma vez que o Princípio da Exclusão de Pauli não é violado).

Para obter o nível $(2S+1)L_J$ referente ao estado fundamental do átomo de Cério devesse obter os valores de \vec{S} , \vec{L} e \vec{J} . Por definição $S = \sum m_s$ e $L = \sum m_l$. Utilizando a Tabela 2, deve-se preencher os elétrons (representados por setas) nos orbitais. Para Ce^{3+} $N = 1$, logo.

Tabela 7.2: Diagrama para Ce^{3+} .

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3
	↑						

$$L = \sum m_l \rightarrow L = 3*1 + 2*0 + 1*0 + 0*0 + (-1)*0 + (-2)*0 + (-3)*0 \rightarrow L = 3$$

$$S = \sum m_s \rightarrow S = (1/2)*1 + 0*1 + 0*1 + 0*1 + 0*1 + 0*1 + 0*1 \rightarrow S = 1/2$$

Por definição, L pode assumir as seguintes representações.

Tabela 7.3: Símbolos de estado para diferentes valores de L.

L	0	1	2	3	4	5	6	7
Símbolo de Estado	S	P	D	F	G	H	I	K

A multiplicidade é $2*(1/2)+1= 2$, logo o termo fica 2F

Pela terceira regra, $J = |L - S| \rightarrow J = 3 - (1/2) \rightarrow J = 5/2$, gerando o nível do estado fundamental para o íon Ce^{3+} , que neste caso é $^2F_{5/2}$.

Para terras raras com maior número atômico, por exemplo, Térbio ($Z = 65$), cuja configuração eletrônica para seu estado $3+$ é $[Xe]4f^8$, o diagrama tornara-se;

Tabela 7.4: Diagrama para Tb^{3+} .

m_l	3	2	1	0	-1	-2	-3
	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow	\uparrow

$$L = \sum m_l \rightarrow L = 3*2 + 2*1 + 1*1 + 0*1 + (-1)*1 + (-2)*1 + (-3)*1 \rightarrow L = 3$$

$$S = \sum m_s \rightarrow S = (1/2)*1 + (-1/2)*1 + (1/2)*1 + (1/2)*1 + (1/2)*1 + (1/2)*1 + (1/2)*1 + (1/2)*1 \rightarrow S = 3$$

A multiplicidade é $2*3+1= 2$, logo o termo fica 7F

Pela terceira regra, $J = |L + S| \rightarrow J = 3 + 3 \rightarrow J = 6$, gerando o nível do estado fundamental para o íon Tb^{3+} , que neste caso é 7F_6 .

7.1.2 Anexo B

Regra de Laporte

Regra de seleção refere-se a um aglomerado de condições envolvendo os números quânticos das autofunções dos estados de energia inicial e final, de modo que os elementos de matriz do dipolo elétrico se anulam quando calculados com pares de autofunções cujos números quânticos violam as condições de paridade [156].

Um dado estado possui paridade par ou ímpar somente se suas funções atendam a seguinte propriedade:

$$\Psi_a(\vec{r}) = \pm \Psi_a(\vec{r}) = \begin{cases} + & \text{paridade par} \\ - & \text{paridade ímpar.} \end{cases}$$

Pela regra de Laporte, estados com mesma paridade são proibidos, logo;

$$\begin{aligned} \langle d | \vec{r} | c \rangle &= 0, \text{ a não ser que } \varepsilon_c = \varepsilon_d. \text{ É possível provar isto aplicado o operador } \pi^{-1}\pi \\ \langle d | \vec{r} | c \rangle &= \langle d | (\pi^{-1}\pi) \vec{r} (\pi^{-1}\pi) | c \rangle = \langle d | \varepsilon_d (-\vec{r}) \varepsilon_c | c \rangle = -\varepsilon_d \varepsilon_c \langle d | \vec{r} | c \rangle \rightarrow \varepsilon_c \varepsilon_d = -1 \end{aligned}$$

Em um intervalo de integração simétrico, a representação do operador \vec{r} pode ser generalizada aos demais operadores. Em decorrência disto, transições radiativas entre estados que possuam mesma paridade são proibidas. Um operador com paridade ímpar possui elementos de matriz não nulos somente entre estados de diferentes paridades, logo, um operador com paridade par possui elementos de matriz não nulos somente entre estados com mesma paridade. Se o estado $|c\rangle$ sofre alguma desordem, ou seja, deixe de apresentar paridade bem definida, então $\langle d | \vec{r} | c \rangle \neq 0$, e a regra de Laporte é violada (quebrada) [157].

7.2 Apêndice

7.2.1 Apêndice I

Espectros normalizados de DRX das amostras produzidas com variação estequiométrica de Li^+ (deficiência) e dopadas com Ce^{3+} , Eu^{3+} ou Tb^{3+} .

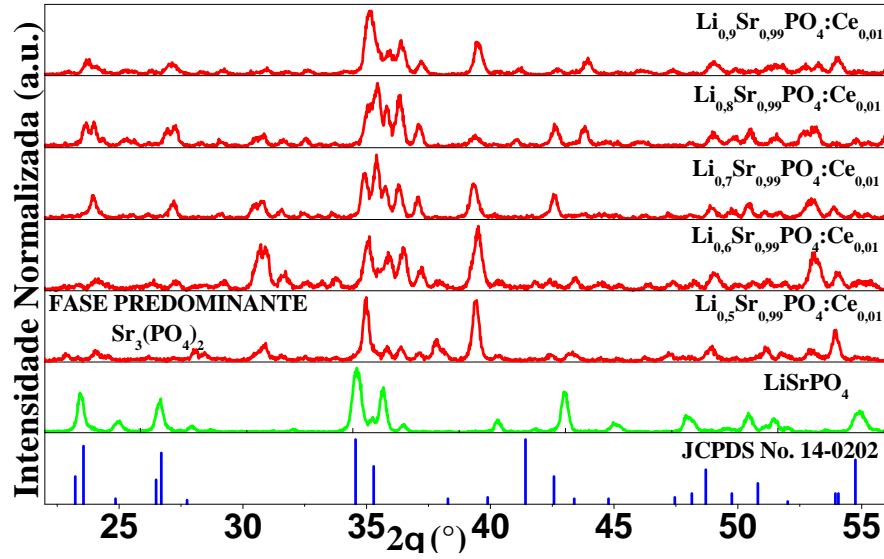


Figura 7.1: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Ce^{3+} .

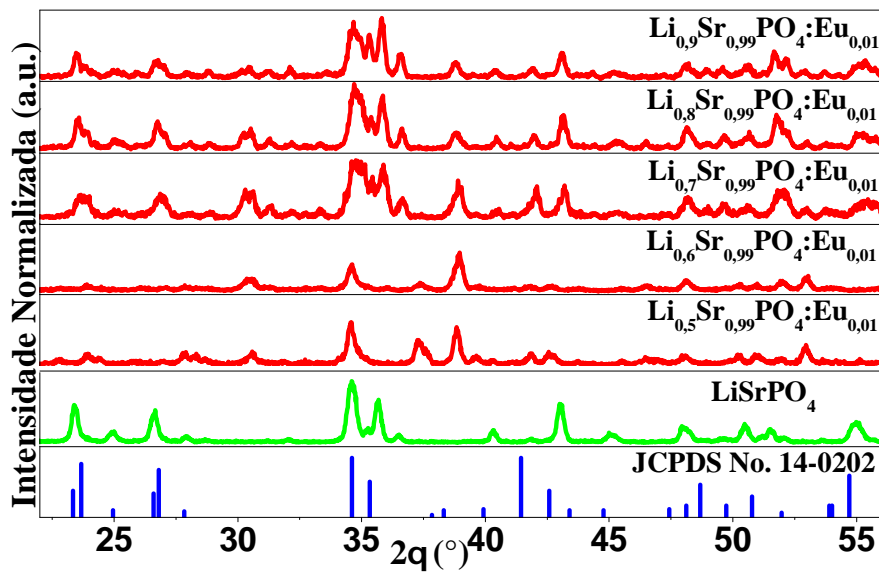


Figura 7.2: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Eu^{3+} .

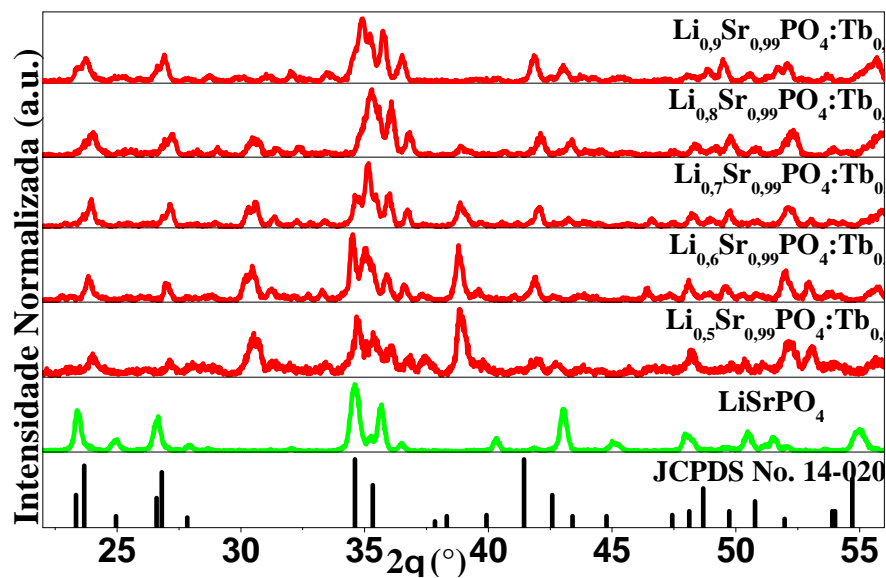


Figura 7.3: Espectros de DRX das amostras com variação estequiométrica de Li^+ e dopadas com Tb^{3+} .

7.2.2 Apêndice II

Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$, $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

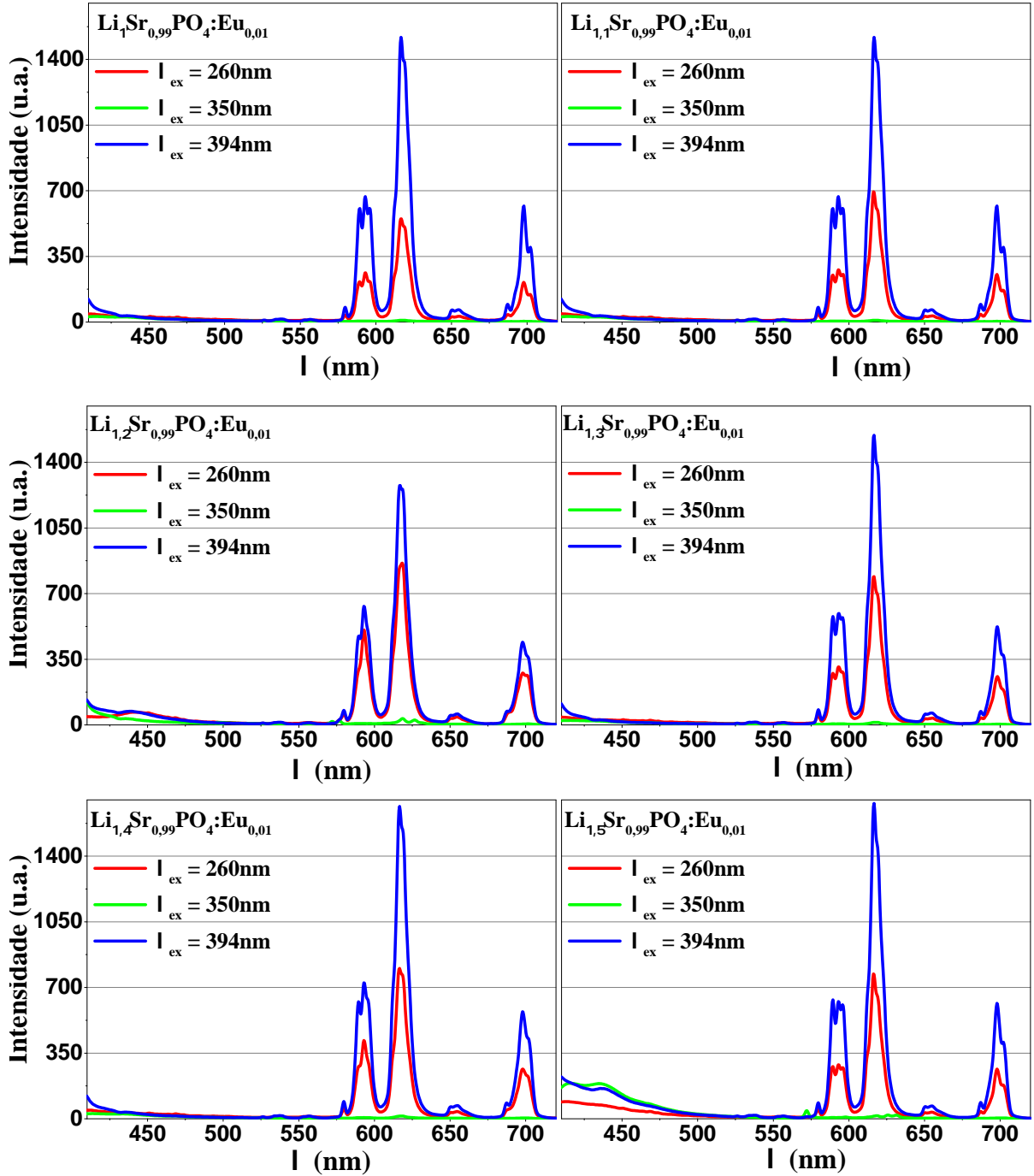


Figura 7.4: Espectros normalizados de emissão do Eu^{3+} .

7.2.3 Apêndice III

Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$.
 $x_c = \text{Baricentro}$.

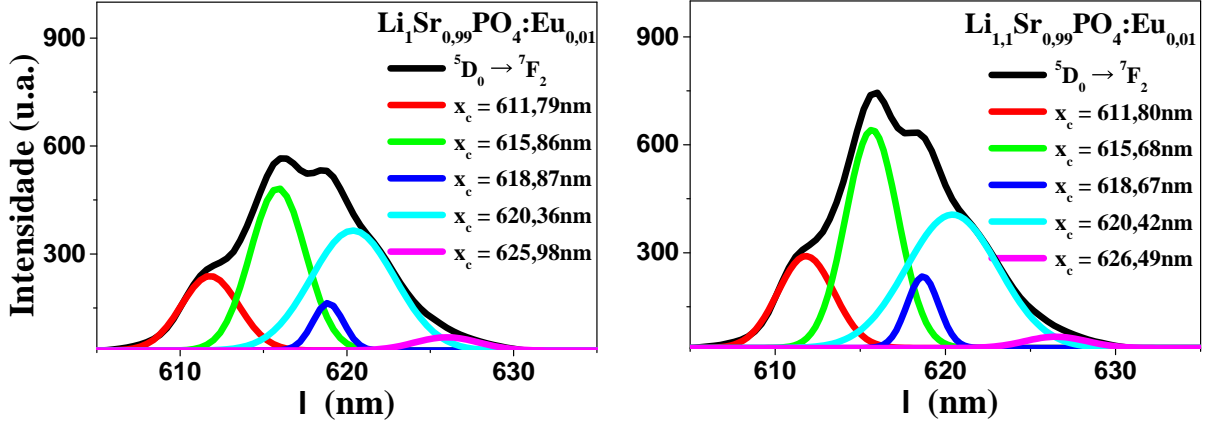


Figura 7.5: de-convoluções da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

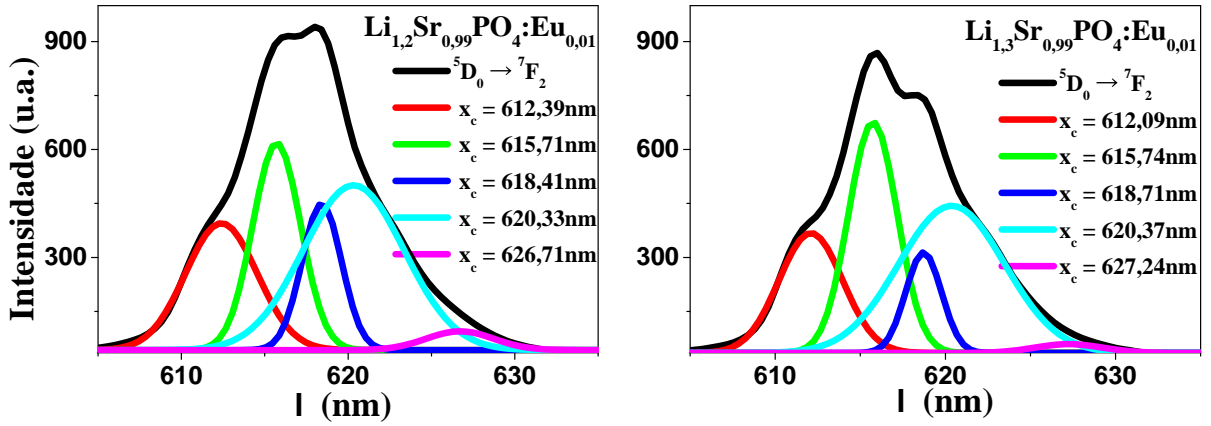


Figura 7.6: de-convoluções da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

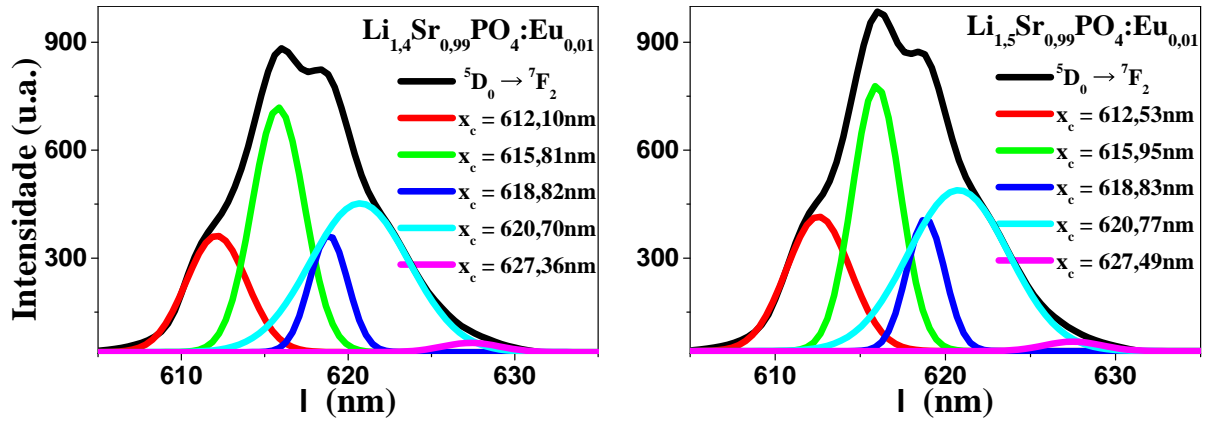


Figura 7.7: de-convoluções da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.
 x_c = Baricentro.

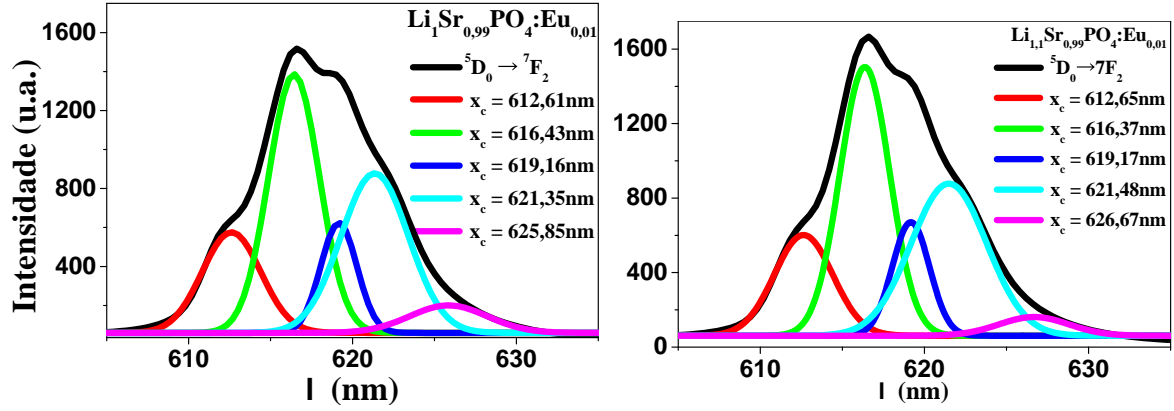


Figura 7.8: de-convoluções da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

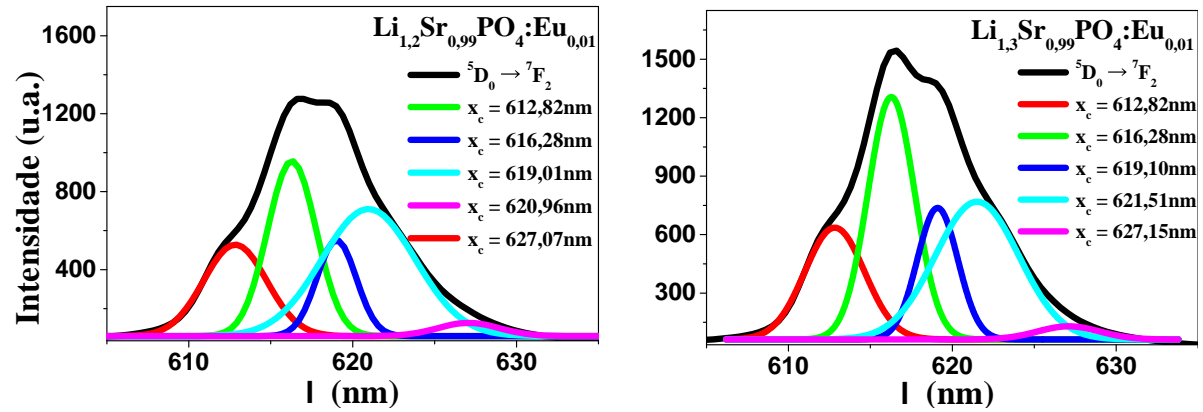


Figura 7.9: de-convoluções da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

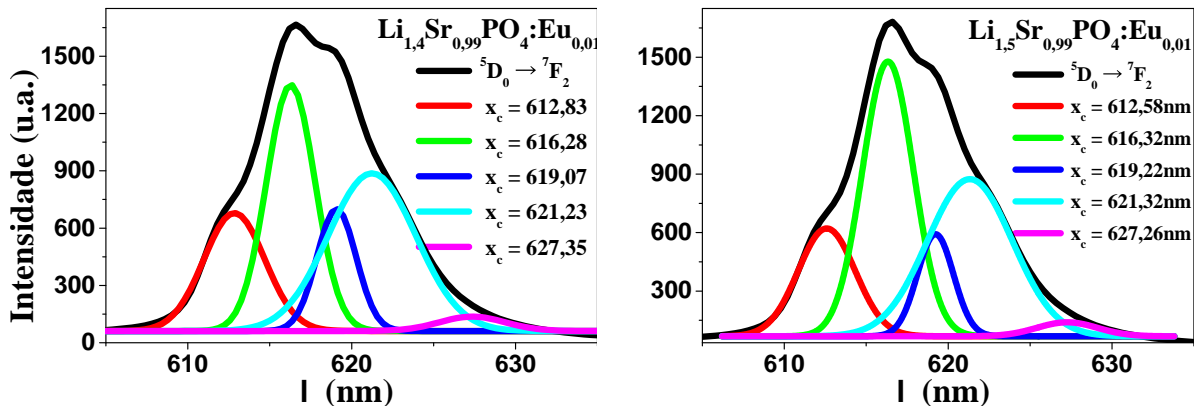


Figura 7.10: de-convoluções da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

7.2.4 Apêndice IV

Gráficos de emissão normalizados das amostras dopadas com Eu^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$

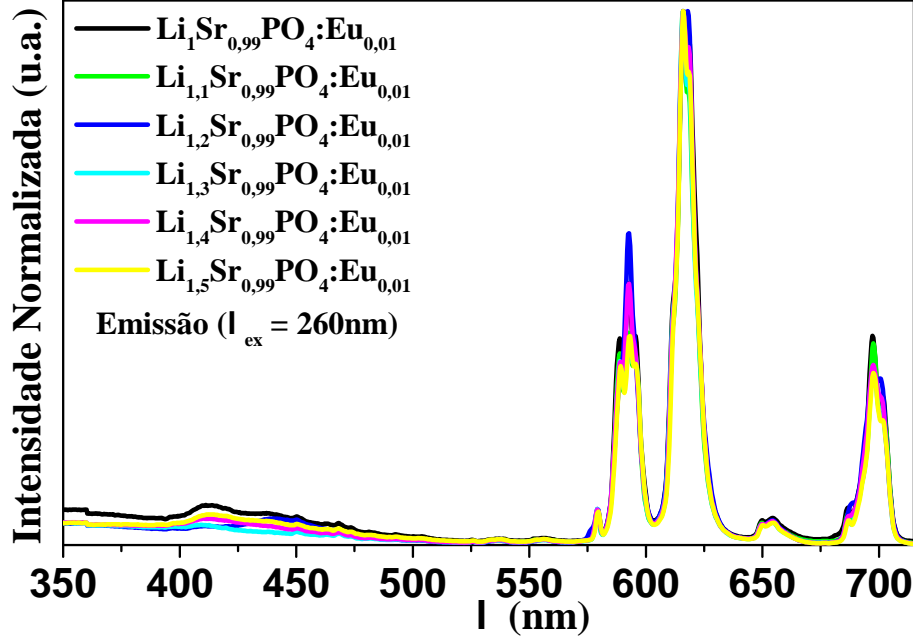


Figura 7.11: Emissão normalizada do Eu^{3+} excitadas com $\lambda_{ex} = 260 \text{ nm}$.

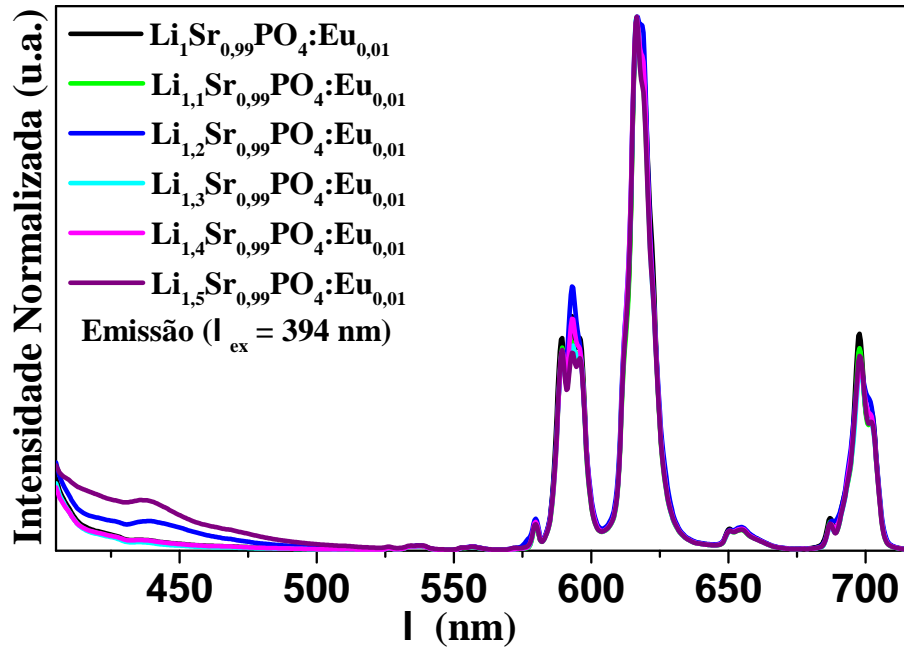


Figura 7.12: Emissão normalizada do Eu^{3+} excitadas com $\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$.

7.2.5 Apêndice V

Gráficos de emissão das amostras dopadas com Tb^{3+} e excitadas com $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 263 \text{ nm}$

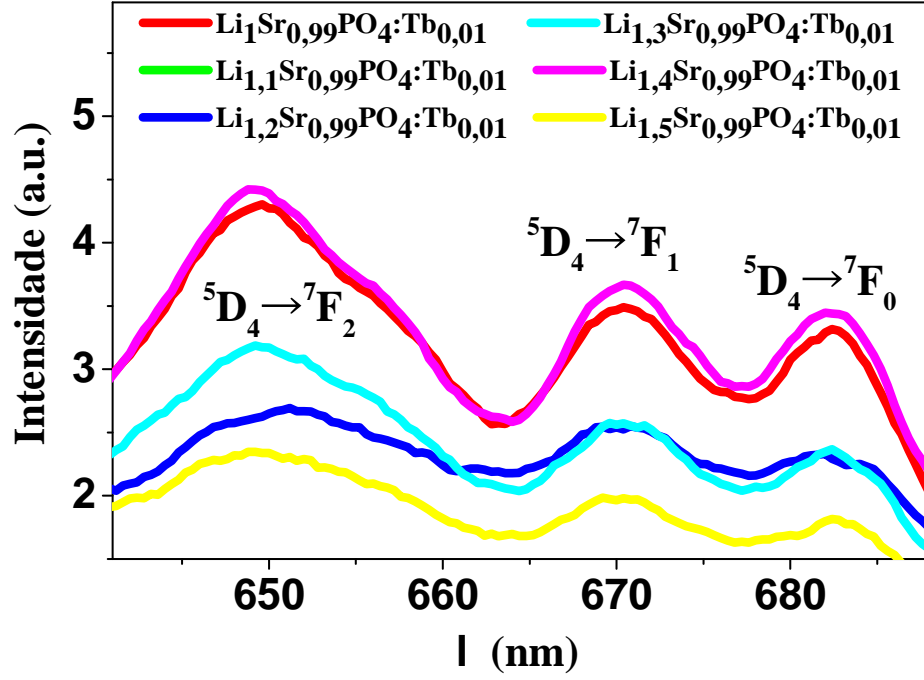


Figura 7.13: Emissão do Tb^{3+} com $\lambda_{ex} = 263 \text{ nm}$.

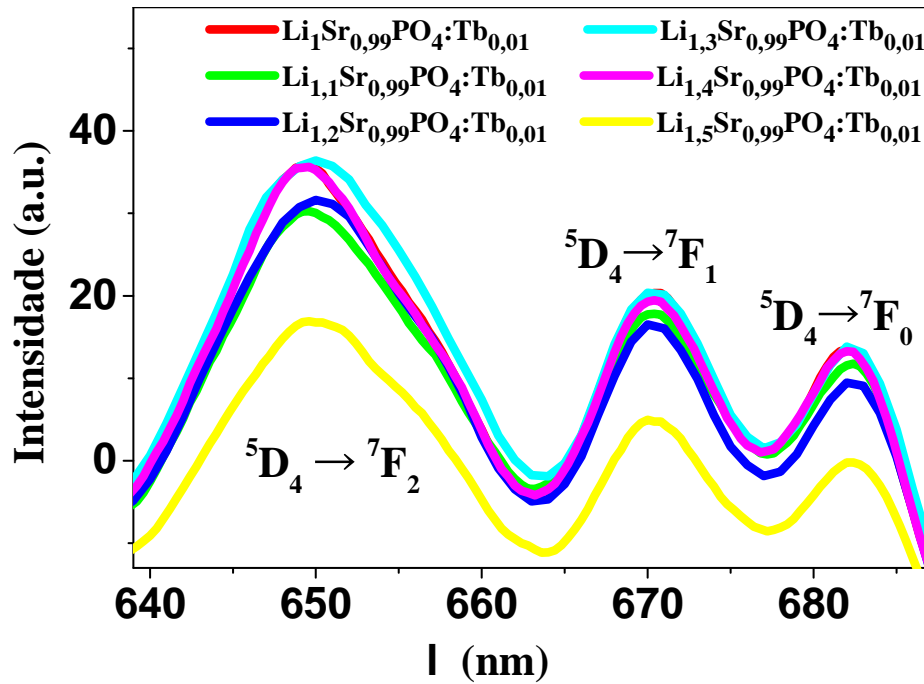


Figura 7.14: Emissão do Tb^{3+} com $\lambda_{ex} = 219 \text{ nm}$.